

ÜBER DIE DAMPFPHASENHYDROLYSE
EINIGER AKTINIDEN - (III) - CHLORIDE

Hans Hauske

1977

ÜBER DIE DAMPPHASENHYDROLYSE
EINIGER AKTINIDEN-(III)-CHLORIDE

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt

von

Hans Hauske
aus Landshut

München 1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Weigel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 4. 5. 1977

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde mir in großzügiger Weise von meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. F. Weigel,

Leiter der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, ermöglicht. Hierfür und für seine wertvolle Anleitung und Unterstützung in radiochemischen und literaturtechnischen Fragen möchte ich ihm meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Dr. V. Wishnevsky sowie allen Kollegen des Arbeitskreises der Radiochemischen Abteilung danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft zur Lösung praktischer und theoretischer Probleme.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	3
2.	Problemstellung.....	4
3.	Meßmethode, Prinzipielles.....	6
4.	Apparatur.....	8
5.	Arbeitsweise.....	12
6.	Mathematisches Auswerteverfahren.....	15
7.	Arbeitstechnik bei Röntgenaufnahmen radioaktiver Präparate.....	19
8.	Apparatur zur Darstellung von Trichloriden und Oxidchloriden.....	23
9.	Spezielle Hydrolysemessungen.....	27
9.1.	Eichmessung an Neodym-(III)-chlorid.....	27
9.2.	Arbeiten an Plutonium-239.....	30
9.2.1.	Allgemeines.....	30
9.2.2.	Die Darstellung von Plutonium-(III)-oxalat....	30
9.2.3.	Die Darstellung von Plutonium-(III)-chlorid und Plutonium-(III)-oxidchlorid.....	32
9.2.4.	Die Dampfphasenhydrolyse von Plutonium-(III)-chlorid.....	34
9.3.	Arbeiten an Americium-241 und -243.....	43
9.3.1.	Allgemeines.....	43
9.3.2.	Die Reinigung von Americium.....	43
9.3.3.	Die Dampfphasenhydrolyse von 241- und 243-Americiumtrichlorid.....	45

9.4.	Arbeiten an Curium.....	52
9.4.1.	Allgemeines.....	52
9.4.2.	Die Reinigung von Curium.....	53
9.4.3.	Die Darstellung von Curiumtrichlorid und Curiumoxidchlorid.....	57
9.4.4.	Die Dampfphasenhydrolyse von Curium- trichlorid.....	57
9.5.	Arbeiten an Aktinium-227.....	66
9.5.1.	Allgemeines.....	66
9.5.2.	Vorbereitungen an der Glove-Box.....	67
9.5.3.	Dosismessungen an Aktinium-227.....	69
9.5.4.	Arbeitstechnik.....	70
9.5.5.	Die Reinigung von Aktinium.....	71
9.5.6.	Die Darstellung von Aktiniumoxalat.....	73
9.5.7.	Einstellung der Arbeiten an Aktinium.....	77
10.	Zusammenfassung der thermodynamischen Daten..	77
11.	Modell zur theoretischen Berechnung der Temperaturerhöhung in radioaktiven Substanzen auf Grund ihrer Eigenerwärmung.....	80
11.1.	Allgemeine Überlegungen.....	80
11.2.	Wärmestrahlungsmodell.....	82
11.3.	Wärmeleitungsmodell.....	84
11.4.	Korrigierte thermodynamische Daten für die Dampfphasenhydrolyse von Curiumtrichlorid....	89
12.	Zusammenfassung und Ausblick.....	91
13.	Literaturverzeichnis.....	96

1. Einleitung

Während die Chemie der nicht-radioaktiven Elemente bereits weitgehend erforscht wurde, fehlen für die radioaktiven Elemente fast überall z. T. grundlegende Daten. Nur für Uran und Plutonium ist die Grundlagenforschung weiter fortgeschritten, da der Bau von Kernwaffen und Kernreaktoren nur möglich war durch die Vorarbeit zahlreicher Wissenschaftler in großen Forschungszentren. Doch auch dort wurden bevorzugt Probleme technologischer Art behandelt, wie z.B. die Trennung und Aufarbeitung radioaktiver Isotope oder die Suche nach Legierungen und Verbindungen, die als Kernbrennstoffe geeignet sind. Viele Verbindungen aber, deren Struktur, Reaktionen und thermodynamische Daten sind noch nicht bekannt, so daß ein Vergleich radioaktiver Elemente, insbesondere der Aktiniden, mit den bekannten Elementen des Periodensystems häufig schwer fällt.

Es gibt verschiedene Gründe, warum nur relativ wenige Arbeitskreise mit den Aktiniden chemische Forschung betreiben. Zum Ersten können diese Substanzen auf Grund ihrer Radioaktivität nur in geschlossenen Glove-Boxen und in besonders eingerichteten Laboratorien mit eigener Abluft- und Abwasseranlage gefahrlos manipuliert werden, zum Anderen sind sie häufig nur in Mikro- oder Milligrammengen verfügbar, so daß besondere mikrochemische Untersuchungsmethoden entwickelt und eingesetzt werden

müssen, die ebenfalls nur von Wenigen beherrscht werden.

Der jetzt verstärkt betriebene Ausbau von Kernreaktoren in der ganzen Welt und die in diesem Zusammenhang auftretenden rein chemischen Probleme der Brennstoffaufarbeitung ("Fuel Reprocessing") und Abfallbeseitigung machen es besonders nötig, mehr Erfahrung im Umgang mit den dabei anfallenden künstlichen Elementen zu gewinnen. Sollen die Kernkraftwerke wettbewerbsfähig bleiben, müssen einfache und sichere Methoden gefunden werden, ausgebrannte Brennelemente zu regenerieren und die anfallenden radioaktiven Abfälle zu beseitigen oder aufzuarbeiten. Dies ist nur möglich mit einer profunden Kenntnis aller chemischen und physikalischen Zusammenhänge.

2. Problemstellung

Während die Bildungswärmen mehrerer Aktinidentrichloride bereits bekannt sind, fehlen diese Daten noch für die entsprechenden Oxidchloride. Aus der Gleichgewichtsreaktion



(M = Lanthanid oder Aktinid) läßt sich nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante K_p aus den Partialdampfdrücken von H_2O und HCl nach

$$K_p = p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}}$$

bestimmen und daraus wiederum die Wärmetönung dieser

Reaktion berechnen. Wenn die Bildungswärmen von H_2O , HCl und MCl_3 bekannt sind, erhält man aus den genannten Werten die Bildungswärmen der Oxidchloride.

I. Sheft und N.R. Davidson (1) hatten erstmals diese Reaktion an ^{239}Pu untersucht, wobei sie aber eine Meßanordnung verwandten, die keine direkte Beobachtung der Reaktionsrichtung zuließ, so daß die experimentelle Einstellung des Gleichgewichtes Schwierigkeiten bereitete. B.B. Cunningham, C.W. Koch und A. Broido modifizierten diese Methode mit Messungen an verschiedenen Lanthaniden (2)(4)(5)(6)(7) und an ^{241}Am (3)(5)(8). F. Weigel, H. Haug und V. Wishnevsky nahmen ab 1960 diese Arbeiten wieder auf und vervollständigten die Messungen an den Lanthaniden (9)-(16) bis auf Cer und Europium, die auf Grund auftretender Wertigkeitsänderungen in dieser Meßapparatur nicht ohne weiteres untersucht werden konnten.

Es stand bis dahin also noch die Untersuchung der Dampfphasenhydrolyse der Aktinidentrichloride bis auf $^{239}\text{PuCl}_3$ und $^{241}\text{AmCl}_3$ aus. Da Thorium, Protaktinium, Uran und Neptunium in diesem Reaktionssystem nicht in 3-wertigem Zustand stabil sind und die künstlichen Elemente ab Curium nicht in der für diese Methode notwendigen Menge von etwa 1 mg zur Verfügung standen, sollte in vorliegender Arbeit die Dampfphasenhydrolyse von $^{227}\text{AcCl}_3$ und $^{244}\text{CmCl}_3$ neu untersucht und die Werte für $^{239}\text{PuCl}_3$ und $^{241}\text{AmCl}_3$ in dieser Reaktion einer Revision

unterzogen werden.

Ein weiteres Problem stellt sich bei der thermodynamischen Vermessung von Reaktionen, bei denen strahlende Elemente beteiligt sind. Die radioaktive Selbsterwärmung bewirkt, daß die Verbindungen stets etwas wärmer sind als die Umgebung, deren Temperatur gemessen wird. Die Temperaturdifferenz kann bei Substanzmengen von einhundert Gramm mehrere hundert Grad betragen (17). Bei den hier verwendeten sehr kleinen Mengen sind bisher noch keine konkreten Daten bekannt.

Ziel dieser Arbeit war es daher auch, durch ein theoretisches Modell den Temperaturunterschied zwischen Substanz und Umgebung bei gegebener Konfiguration zu berechnen. Außerdem sollte durch Verwendung von ^{243}Am , das etwa nur ein Zwanzigstel so viel Wärme erzeugt wie ^{241}Am , der Effekt praktisch bestätigt werden, um eventuell daraus die wahren Werte für die Wärmetönung und die Bildungswärmen zu erhalten.

3. Meßmethode, Prinzipielles

Die in dieser Arbeit angewandte Meßmethode wurde erstmals von B.B. Cunningham und A. Broido (2)(3) ausgearbeitet. Sie gestattet die thermodynamische Untersuchung von relativ kleinen Substanzmengen (ca. 1 mg), wie sie bei radioaktiven Präparaten meist notwendig sind, da diese gewöhnlich nur in geringen Mengen verfügbar sind. Außer-

dem kann die radioaktive Strahlung bei Einsatz kleiner Mengen im Allgemeinen auf einem erträglichen Pegel gehalten werden.

Ein Gasgemisch aus HCl-Gas und H₂O-Dampf mit N₂ oder H₂ als Trärgas wird über ein Gemisch von Trichlorid und Oxidchlorid der zu untersuchenden Substanz geleitet. Dieses Gemisch befindet sich auf der Schale einer Salvi-
oni-Quarzfadenwaage, die ihrerseits in ein Quarzrohr eingebaut ist. Das Rohr wird durch einen darübergeschobenen, genau regelbaren, elektrischen Ofen beheizt. Die Waage läßt sich durch ein optisches Fenster mit Hilfe eines Mikroskops beobachten, wobei mit der hier verwendeten Quarzfadenstärke Gewichtsänderungen von 20 µg noch gemessen werden können.

Wird nun bei festgehaltener Temperatur ($\pm 0,1$ °C) eine Gewichtszunahme registriert, so ist $p_{\text{HCl}}^2/p_{\text{H}_2\text{O}} > K_p$, bei Abnahme des Gewichtes ist $p_{\text{HCl}}^2/p_{\text{H}_2\text{O}} < K_p$. Bei gleichmäßiger Abnahme der Partialdrucke von HCl und H₂O wird nun der Bereich $>K_p$, $=K_p$ und $<K_p$ durchlaufen, wobei im Mikroskop zuerst eine Gewichtszunahme, dann ein Stillstand und schließlich eine Gewichtsabnahme zu beobachten ist.

Durch gleichzeitige Gasanalysen erhält man nun zwei K_p -Werte: K_{max} , bei dem die Reaktion gerade noch in Richtung Trichlorid, und K_{min} , bei dem die Reaktion schon in Richtung Oxidchlorid verlaufen ist. Dazwischen muß die

wahre Gleichgewichtskonstante liegen. Diese Messungen werden für verschiedene Temperaturen durchgeführt und die so ermittelten Werte für $K_{\max}$ und $K_{\min}$ in einem halb-logarithmischen Diagramm gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. In Abb. 1 ist der Verlauf eines gelungenen Versuches im Gleichgewichtsbereich dargestellt.

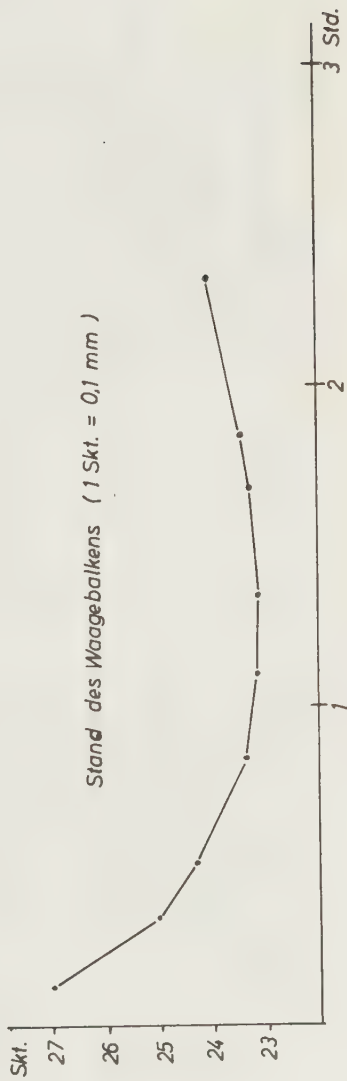
4. Apparatur

Die Messungen werden mit Hilfe der in Abb. 2 dargestellten Apparatur ausgeführt. Diese hat folgende Einzelaufgaben zu erfüllen:

1. Reinigung der Gase
2. Beladen des Trägergases N_2 oder H_2 mit HCl und H_2O
3. Messung des eigentlichen Hydrolyseablaufs
4. Analyse des Gasstromes

Die Apparatur war so in eine Berkeley-Pianobox eingebaut, daß sich lediglich der Ofen mit Reaktionsrohr und radioaktivem Präparat im aktiven Teil der Pianobox befand. Nur beim Beladen der Salvioniwaage mußte in diesem Teil gearbeitet werden. Die Beobachtung der Quarzfadenwaage mit dem Mikroskop konnte von außen durch die Plexiglas-scheibe der aktiven Kabine weitgehend parallaxenfrei erfolgen. Sämtliche Meßoperationen wurden im inaktiven Teil der Box ausgeführt.

Die Abb. 3 und 4 zeigen die zur Gasanalyse verwendeten Adsorptionsröhrchen und den Aufbau des Reaktionsrohres.



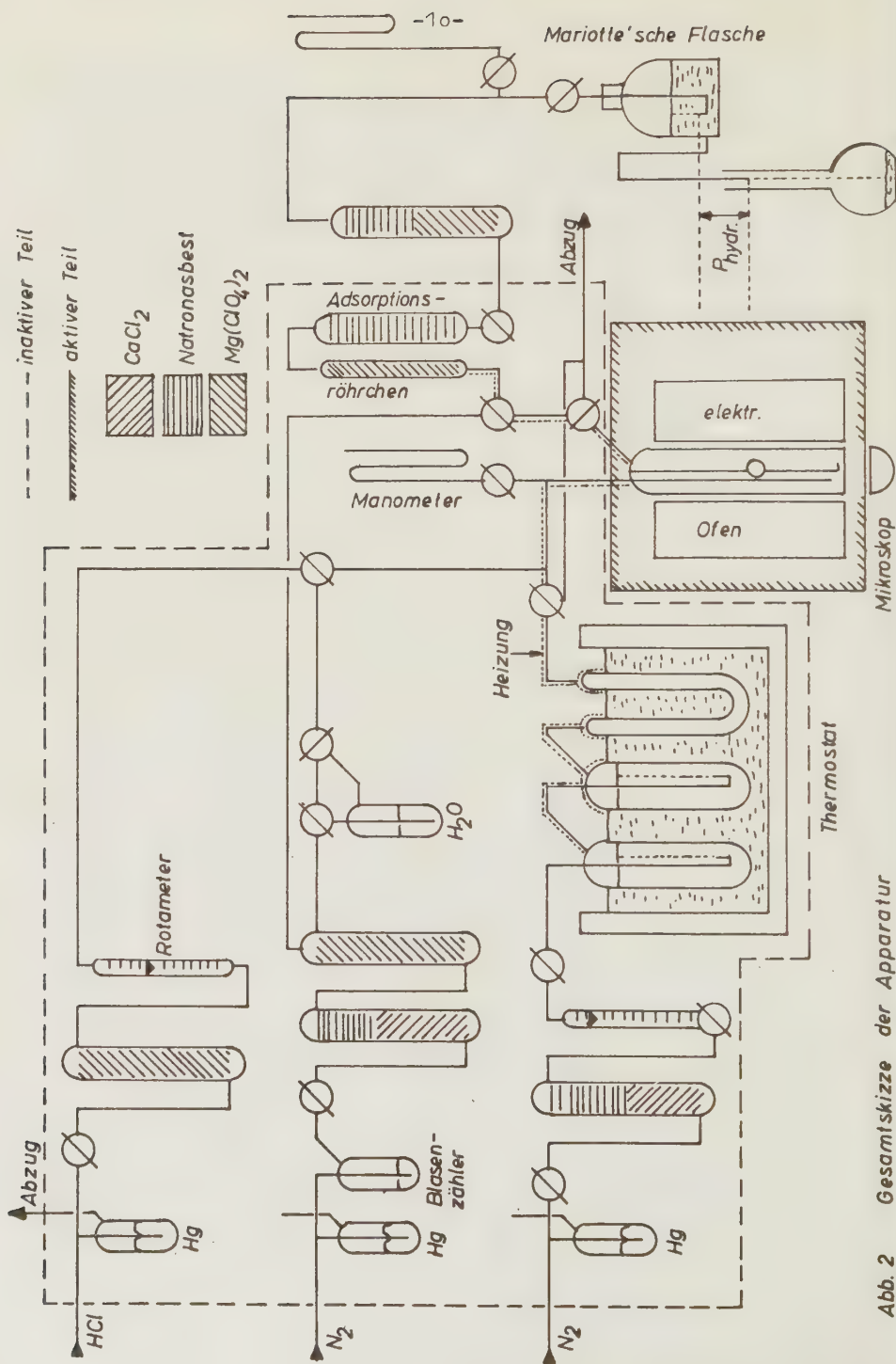


Abb. 2 Gesamtskizze der Apparatur

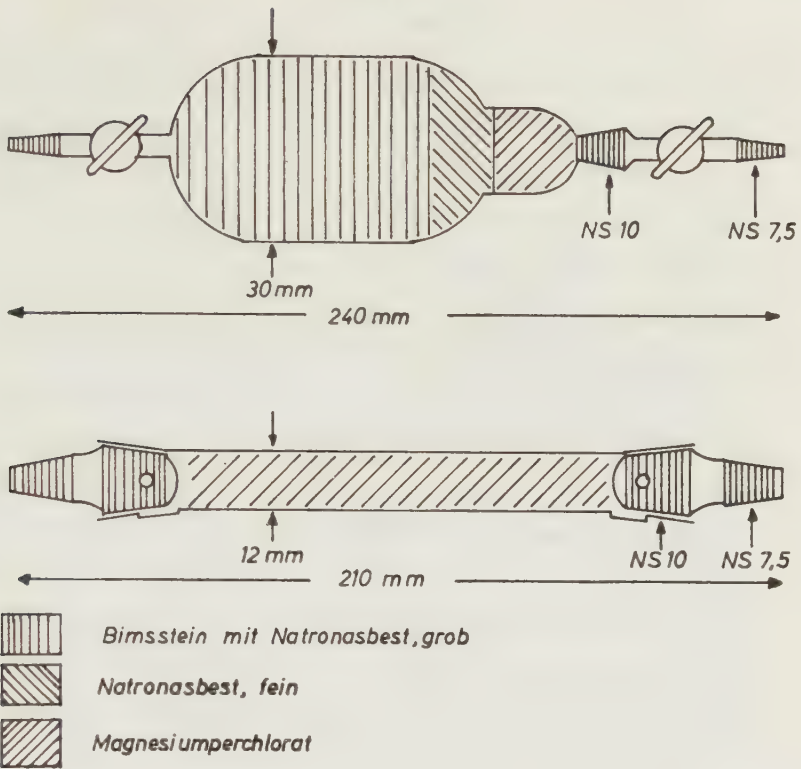


Abb. 3 Adsorptionsröhrchen für HCl (oben) und H₂O (unten)

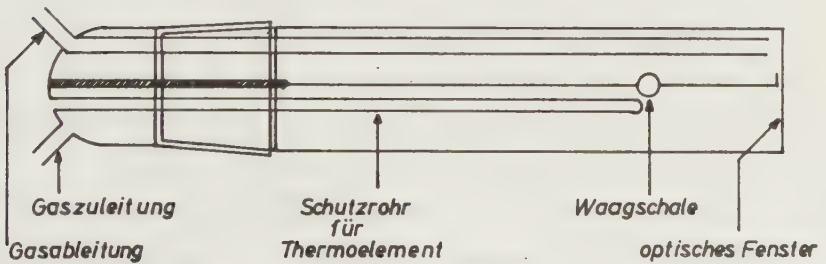


Abb. 4 Reaktionsrohr

Die zur Regelung des elektrischen Ofens verwendete Schaltung ist in Abb. 5 dargestellt. Bei abfallender Ofentemperatur reflektiert das Spiegelgalvanometer den Lichtstrahl von L 1 auf die Photodiode. Durch den Lichtimpuls zieht das Relais 1 an und schließt die Schalter S 1a und S 1b. Die Kontrolllampe L 2 leuchtet auf und das Relais 2 schließt mit dem Schalter S 2 den Regelwiderstand R 1 kurz. Damit fließt so lange ein höherer Heizstrom durch den Ofen, bis das Spiegelgalvanometer den Lichtstrahl wieder von der Photodiode abgelenkt hat und die beiden Relais den Widerstand R 1 erneut in den Heizstromkreis schalten.

Auf eine ausführliche Beschreibung der oben angeführten Geräte und deren Aufbau kann hier verzichtet werden. Hierzu sei auf die Dissertation von V. Wishnevsky (11) verwiesen.

5. Arbeitsweise

Von dem zu untersuchenden Element wurden etwa 2 mg des Oxalats auf die Quarzfadenwaage geladen. Das Oxalat wurde bei ca. 600 °C zu Oxid abgebaut. Dieser Abbau galt als beendet, wenn eine halbe Stunde lang keine Gewichtsabnahme mehr durch das Mikroskop zu beobachten war.

Nachdem man die erforderliche Reaktionstemperatur und einen genügend starken Trägergasstrom durch die HCl-Blubberflaschen bei fester Thermostatterperatur eingestellt hatte, wurde wie folgt verfahren:

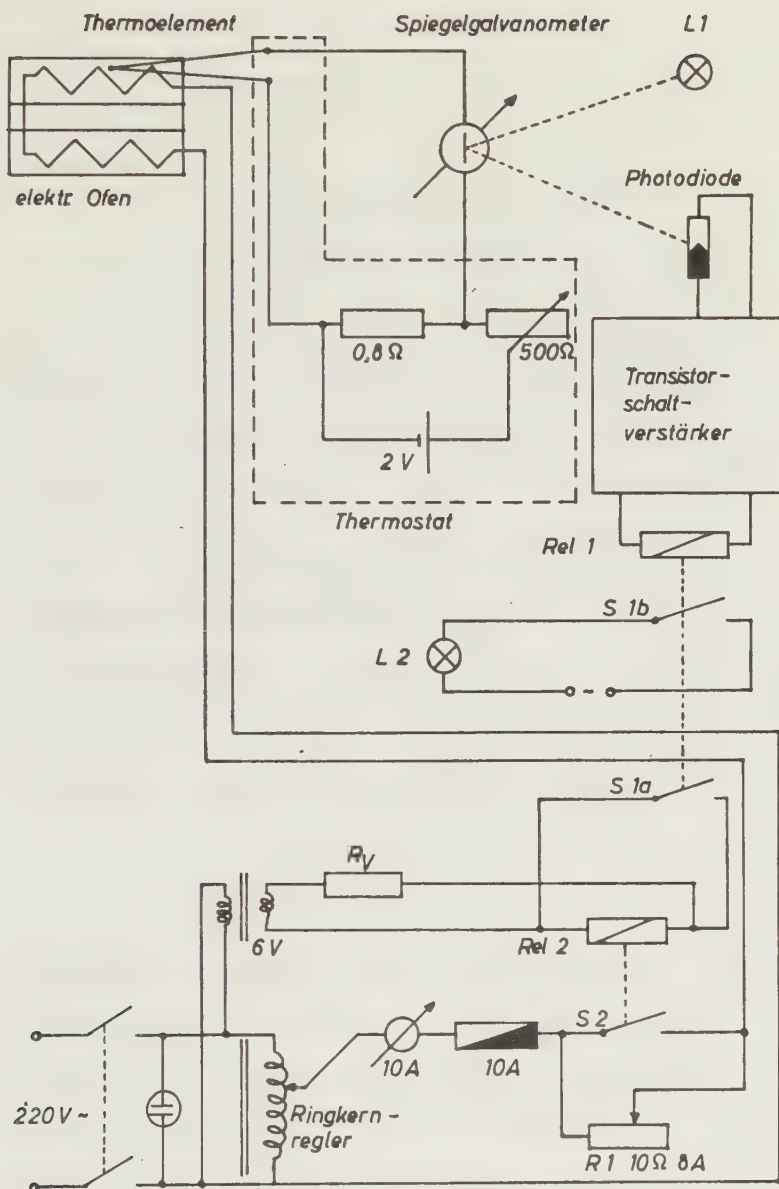


Abb. 5 Regelung der Ofentemperatur

- a. Durch zusätzliches Zumischen von HCl-Gas zum beladenen Trägergas wurde das Meßpräparat quantitativ in das Trichlorid überführt und damit die untere Zeigerposition der Quarzfadenwaage ermittelt.
- b. Durch Drosseln des überschüssigen Gasstromes von HCl und Zumischen von H_2O -Dampf wurde das in Operation a dargestellte Trichlorid quantitativ zum Oxidchlorid hydrolysiert. Die sich dabei einstellende Zeigerposition ist die obere Stellung der Waage.
Der Meßbereich ist durch die obere und untere Zeigerposition eingegrenzt.
- c. Die Temperatur des elektrischen Ofens wurde jetzt so eingestellt, daß die Salvioniwaage eine Gewichtszunahme registriert. Die Reaktion verläuft in Richtung Trichlorid, ohne jedoch die in Operation a definierte Endposition zu erreichen. Sollte dies dennoch geschehen, so kann durch kurzzeitiges Zumischen von H_2O -Dampf die Reaktion umgekehrt werden.
- d. Man läßt den mit H_2O -Dampf und HCl-Gas beladenen Trägergasstrom längere Zeit über das Präparat auf der Salvioniwaage strömen. Dabei verarmt die in den Blub-berflaschen des Thermostaten befindliche Salzsäure. Die Gewichtszunahme des Präparates wird geringer und kommt schließlich zum Stillstand. In diesem Bereich liegt K_{max} .
- e. Bei weiterer Versuchsdauer tritt schließlich eine Gewichtsabnahme auf, da sich das H_2O/HCl -Verhältnis

noch stärker zugunsten des H_2O -Partialdruckes verschiebt. Die Reaktion verläuft gerade zum Oxidchlorid. In diesem Bereich liegt K_{min} .

Die Ofentemperatur mußte jeweils so eingestellt werden, daß der Versuch hinreichend knapp über dem Gleichgewicht begonnen wurde. Dies bereitete keine Schwierigkeiten, wenn durch vorangegangene Versuche genaue Anhaltspunkte gegeben waren; aber zu Beginn einer Meßreihe mußten durch zusätzliche Gasanalysen die K_p -Werte und durch Variation der Reaktionstemperatur die ungefähre Lage des Gleichgewichtes ermittelt werden.

Für jedes Experiment wurden zwischen sechs und zehn Gasanalysen vorgenommen. Für jede Analyse wurden dabei 2 l Trägergas mit der Mariotte'schen Flasche abgemessen. Man erhielt dabei zwischen 500 und 2000 mg HCl in den mit Natronasbest gefüllten HCl-Adsorptionsröhrchen und etwa 7 bis 8 mg H_2O in den Magnesiumperchlorat-Röhrchen.

6. Mathematisches Auswerteverfahren

Zur Berechnung der K_p -Werte wurden folgende Gleichungen verwendet:

Gasvolumen des

Trägergases:

$$V_{N_2} = \frac{ml \ H_2O \cdot P_{red} \cdot T_{Th}}{P_{Luft} \cdot T_{H_2O}} \quad (I)$$

Gasvolumen von HCl:

$$V_{HCl} = \frac{K_{HCl} \cdot mg \ HCl \cdot T_{Th}}{P_{Luft}} \quad (II)$$

Gasvolumen von H_2O :
$$V_{H_2O} = \frac{K_{H_2O} \cdot mg \ H_2O \cdot T_{Th}}{P_{Luft}} \quad (III)$$

ml H_2O = aufgefangene H_2O -Menge in ml aus der
Mariotte'schen Flasche

$$P_{red} = P_{Luft} - P_{H_2O} - P_{hydr}$$

$$P_{Luft} = \text{Luftdruck}$$

$$P_{H_2O} = \text{Wasserdampfpartialdruck in der Mariotte'schen Flasche}$$

$$P_{hydr} = \text{hydrostatischer Druck in der Mariotte'schen Flasche}$$

$$T_{Th} = \text{Thermostattemperatur in K}$$

$$T_{H_2O} = \text{Wassertemperatur in der Mariotte'schen Flasche in K}$$

$$mg \ HCl = \text{adsorbierte Menge HCl in mg}$$

$$K_{HCl} = \frac{22,415 \cdot 760}{36,465 \cdot 273,15} = 1,7102$$

$$mg \ H_2O = \text{adsorbierte Menge } H_2O \text{ in mg}$$

$$K_{H_2O} = \frac{22,415 \cdot 760}{18,016 \cdot 273,16} = 3,4616$$

Gesamtvolumen des Gasgemisches:

$$V_{ges} = V_{N_2} + V_{HCl} + V_{H_2O} \quad (IV)$$

H_2O -Partialdruck:
$$p_{H_2O} = \frac{V_{H_2O} \cdot P_{Luft}}{V_{ges}} \text{ Torr} \quad (V)$$

HCl-Partialdruck:
$$p_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{Luft}}}{V_{\text{ges}}} \text{ Torr (VI)}$$

Gleichgewichtskonstante:
$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 760} \text{ atm (VII)}$$

Für die freie Reaktionsenthalpie gilt folgende Gleichung:

$$\Delta G_T^0 = - R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (\text{VIII})$$

Dabei wird $K_p = (K_{\text{max}} + K_{\text{min}})/2$ gesetzt.

Um die Temperaturabhängigkeit von ΔG_T^0 berechnen zu können, wurde die von C.W. Koch (5) für die Temperaturabhängigkeit der Molwärme dieser Reaktion aufgestellte Gleichung übernommen, deren ursprünglich auf (k)cal angepaßte Koeffizienten jedoch auf (k)J umgerechnet wurden:

$$\Delta C_p = -11,72 - 1,51 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,84 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ J/Mol} \cdot \text{K (IX)}$$

Damit ergibt sich für die freie Reaktionsenthalpie:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 + 2,68 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot \log T + 7,53 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 92/T + I \cdot T \text{ kJ/Mol (X)}$$

(ΔH_0 = Enthalpie in kJ/Mol, I = Integrationskonstante in kJ/Mol·K)

Alle für die Meßreihe eines Elementes nach Gleichung (VIII) berechneten Werte werden in Gleichung (X) eingesetzt und für alle Kombinationen ΔH_0 und I berechnet. Die Mittelwerte daraus ergeben die endgültigen Werte für

ΔH_O und I. Die Enthalpieänderung mit der Temperatur ΔH_T kann dann nach der Gleichung

$$\Delta H_T = \Delta H_O - 1,17 \cdot 10^{-2} \cdot T - 7,53 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 92/T \quad \text{kJ/Mol} \quad (\text{XI})$$

und die Entropieänderung nach

$$\Delta S_T = (\Delta H_T - \Delta G_T^O)/T \quad \text{kJ/Mol} \cdot \text{K} \quad (\text{XII})$$

berechnet werden.

Die Bildungswärme ΔH_f^O 298 für das Oxidchlorid ist gegeben aus der Wärmetönung der untersuchten Reaktion und den Bildungswärmen der beteiligten Partner:

$$\Delta H_f^O \text{ 298}(\text{MOCl}) = \Delta H_f^O(\text{MCl}_3) + \Delta H_f^O(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot \Delta H_f^O(\text{HCl}) + \Delta H_{298} \quad \text{kJ/Mol} \quad (\text{XIII})$$

Für die Berechnungen wurden folgende Daten herangezogen:

$$R = 8,31432 \quad \text{J/Mol} \cdot \text{K} \quad (18)$$

$$1 \text{ kcal} = 4,184 \quad \text{kJ} \quad (18)$$

$$\Delta H_f^O(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \quad \text{kJ/Mol} \quad (19)$$

$$\Delta H_f^O(\text{HCl}) = -92,5 \quad \text{kJ/Mol} \quad (19)$$

$$\Delta H_f^O(\text{AcCl}_3) = -1088 \pm 42 \quad \text{kJ/Mol} \quad (20)$$

$$\Delta H_f^O(\text{PuCl}_3) = -961,5 \pm 2,1 \quad \text{kJ/Mol} \quad (21)$$

$$\Delta H_f^O(\text{AmCl}_3) = -977,8 \pm 1,5 \quad \text{kJ/Mol} \quad (22)$$

$$\Delta H_f^O(\text{CmCl}_3) = -947,3 \pm 5,0 \quad \text{kJ/Mol} \quad (23)$$

Der Einfluß des Meßfehlers auf die errechneten Werte wurde von V. Wishnevsky.(11) unter 0,5 Prozent angegeben.

Trotzdem gibt es, wie die Diagramme zeigen, größere Abweichungen, da die Substanzen oft sehr langsam reagieren und deshalb eine Eingrenzung mittels der $K_{\max}$ - und $K_{\min}$ -Werte nicht immer einfach ist. Auch müssen diese Werte nicht immer gleichen Abstand von der wirklichen Gleichgewichtskonstanten besitzen.

Die berechneten Abweichungen der ΔG_T^O - Werte nach (X) ($= \Delta G_{\text{ber}}$) von den ΔG_T^O - Werten nach (VIII) ($= \Delta G_{\text{gem}}$) wurden als Differenz (=Diff) in den Tabellen einzeln aufgeführt und geben die Abweichung der Meßpunkte von der errechneten Kurve wieder.

Die Zuverlässigkeit der Einzelmessung kann mit dieser Differenz gut abgeschätzt werden. Die durchschnittliche prozentuale Abweichung aller Einzelmessungen eines jeden Elementes von der errechneten ΔG_T^O -Funktion wurde deshalb zur Fehlereingrenzung herangezogen und als durchschnittlicher Fehler der Wärmetönung in die Berechnung der Oxidchlorid-Bildungswärme eingebracht.

7. Arbeitstechnik bei Röntgenaufnahmen radioaktiver Präparate

Zur Identifizierung von Verbindungen radioaktiver Elemente werden vorwiegend Debye-Scherrer-Aufnahmen verwendet, da auf diese Weise mit sehr geringen Mengen weitgehend verlustfrei die entsprechenden Substanzen manipuliert werden können. Doch muß für die Röntgenaufnahmen

von radioaktiven Präparaten eine besondere Arbeitstechnik entwickelt werden. Dabei sind mehrere Aspekte von Bedeutung:

a.

Die mit Substanz gefüllte Kapillare muß nach Abfüllen und Abschmelzen kontaminationsfrei aus der Glove-Box ausgeschleust werden. Um dies zu erreichen, wird die Kapillare mit Apiezonwachs in ein halbseitig geschlossenes Glasrohr gekittet (Abb. 6), in die Box eingeschleust und dort gefüllt. Nun wird die Kapillare aus dem schützenden Glasrohr herausgezogen und mit einem Mikrobrenner abgeschmolzen, während man den angesetzten Quarzfuß mit einer nicht kontaminierten Pinzette hält. Die Kapillare wird dann in ein in der Schleuse vorbereitetes Röhrchen gesteckt und dieses verschlossen. Um eventuell anhaftende Aktivität zu entfernen, muß die Kapillare, nachdem sie im Mikroskop auf Dichtigkeit geprüft wurde, erst mit verdünnter HCl und dann mit Aceton abgewaschen werden. Zur Sicherheit wird sie in eine UHU-Aceton-Lösung eingetaucht, damit sie zusätzlich nach dem Trocknen mit einer dünnen UHU-Haut überzogen ist.

b.

Es muß eine möglichst geringe Menge des jeweiligen radioaktiven Präparates verwendet werden, um eine zu starke Schwärzung des Röntgenfilmes zu verhindern. Eine von H. Haug entwickelte Röntgenkapillare (Abb. 6) bei der unten an das zugeschmolzene Ende des Kapillarrohres ein 0,3 mm

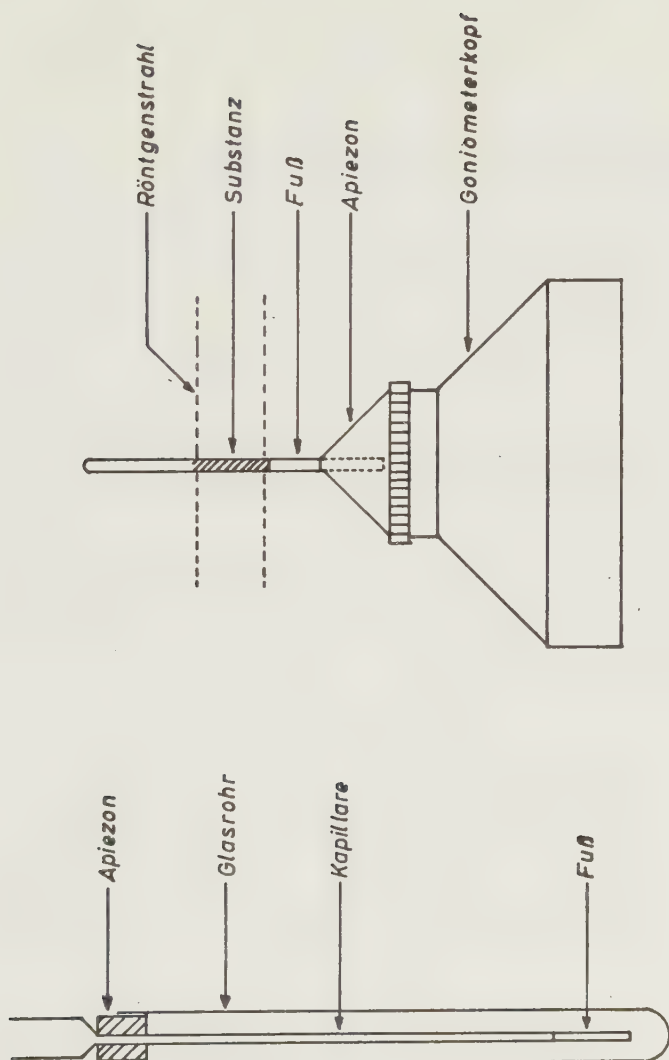


Abb. 6 Arbeitstechnik bei Röntgenaufnahmen
radioaktiver Präparate

starker Quarzstab von ca. 7 - 10 mm Länge mit dem Mikrobrenner angeschmolzen ist, ermöglicht es, mit 10 - 50 μ g Substanz auszukommen. Die Substanz wird, wie unter a beschrieben, in das Kapillarrohr eingefüllt und sammelt sich am unteren Ende des Kapillarrohraumes als 1 - 3 mm hohe Schicht an. Der 0,3 mm starke Quarzstab wird nach Abschmelzen und Dekontaminieren des Systems mit Apiezon W auf dem Goniometerkopf fixiert, und zwar derart, daß der unmittelbar daran anschließende, die Substanz enthaltende Kapillarrohraum in den Primärstrahl des Röntgengerätes zu liegen kommt (Abb. 6) (24).

c.

Sämtliche Arbeiten außerhalb der Glove-Box, z.B. das Befestigen und das Justieren der Kapillare auf dem Goniometerkopf, müssen über einer Wanne erfolgen, so daß bei einem Bruch der Kapillare die Aktivität auf eng begrenztem Raum bleibt, rasch fixiert werden kann und sich nicht im Raum ausbreitet.

d.

Bei Verbindungen hochradioaktiver Substanzen, wie Aktinium-227 oder Curium-244, wird das Kristallgitter auf Grund der Strahlung in relativ kurzer Zeit zerstört, so daß die Röntgenaufnahmen unmittelbar nach Darstellung des betreffenden Präparates angefertigt werden müssen.

e.

Durch Radiolyse kann sich infolge von Gasentwicklung besonders bei wasserhaltigen Substanzen der Druck in der

Kapillare so erhöhen, daß sie zerbricht. Nach erfolgter Röntgenaufnahme muß daher die Kapillare sofort aus der Kamera genommen und in einem Präparateglas kontaminations-sicher aufbewahrt werden.

8. Apparatur zur Darstellung von Trichloriden und Oxidchloriden

Bevor die Dampfphasenhydrolyse des Trichlorides eines neuen Elementes in Angriff genommen werden konnte, mußte erst geklärt werden, ob unter den jeweils zu wählenden Arbeitsbedingungen die beteiligten Verbindungen stabil sind, ob die Reaktion auch in gewünschter Richtung abläuft und ob Nebenreaktionen irgendwelcher Art auftreten.

Zur Prüfung dieser Fragen mußten zuerst die entsprechenden Trichloride und Oxidchloride unter den Bedingungen der Dampfphasenhydrolyse präparativ dargestellt und ihre Reinheit und Identität festgestellt werden. Zur Untersuchung konnten wegen der eingesetzten geringen Mengen nur Röntgendiagramme herangezogen werden. Zu diesem Zweck wurde die von S. Fried und N.R. Davidson (25)(26) entwickelte Apparatur zur Darstellung von wasserfreien Neptuniumverbindungen modifiziert, da mit dieser Anordnung eine Präparation von Verbindungen bereits in der Röntgenkapillare möglich war und somit ohne weitere Arbeitsgänge verlustfrei von dem entstandenen Endprodukt die ge-

suchten Ergebnisse durch Aufnahme von Röntgendiagrammen erhalten werden konnten.

Der Aufbau der neu entwickelten Apparatur ist aus Abb. 7 ersichtlich. Nur die Quarzkapillare und der Gasauslaß der Ölpumpe ragen in die Glove-Box. Alle anderen Bedienungselemente sind außerhalb angebracht. Wenn also die Kapillare mit der Ausgangssubstanz gefüllt und der Ofen darübergeschoben worden ist, können alle folgenden Handgriffe ohne Gefahr der Kontamination von außen getätigt werden.

Durch den Dreiweghahn A fließt ein langsamer Strom von getrocknetem Chlorwasserstoff durch die Apparatur in den Abzug. Mit dem Dreiweghahn B wird die Kapillare, die mit dem Oxalat des zu untersuchenden Elementes als Ausgangsverbindung beschickt worden ist, wechselweise ausgepumpt und mit HCl-Gas gefüllt, wobei vorher der darübergeschobene Quarzofen (Abb. 8), dessen Aufbau weiter unten genauer erläutert wird, auf 500 - 600 °C aufgeheizt worden ist. Damit keine aktiven Substanzen in die Ölpumpe gelangen können, wurde ein Staubfilter vorgeschaltet.

Ist das Trichlorid auf die genannte Weise dargestellt, kann die Kapillare unter Vacuum abgeschmolzen und eine Pulveraufnahme angefertigt werden. Da bei dieser Präparationsmethode die Kapillare nicht, wie in vorstehendem Abschnitt beschrieben, kontaminationsfrei gehalten werden kann, muß diese besonders sorgfältig in verdünnter Salzsäure dekontaminiert werden. Der Erfolg wird mit einem

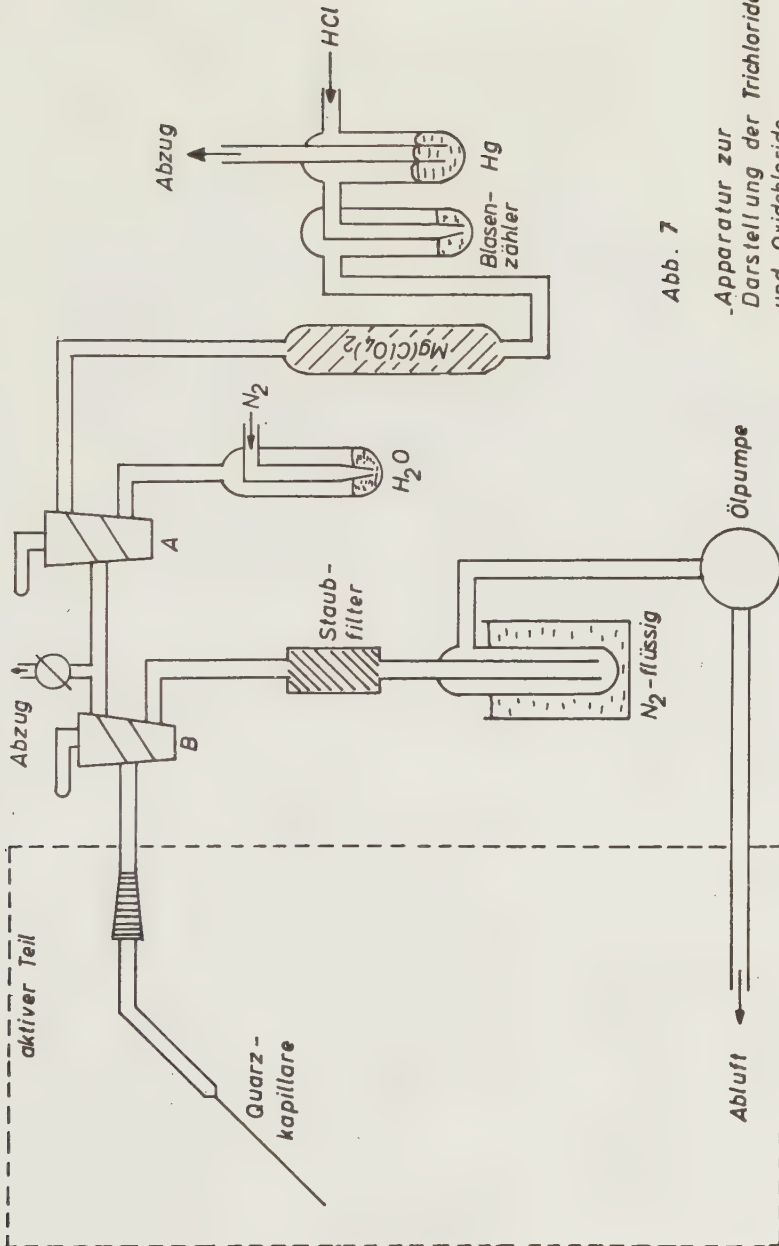


Abb. 7

Apparatur zur Darstellung der Trichloride und Oxidchloride

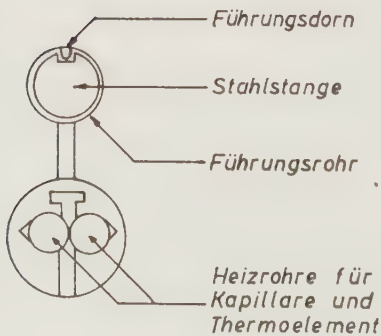
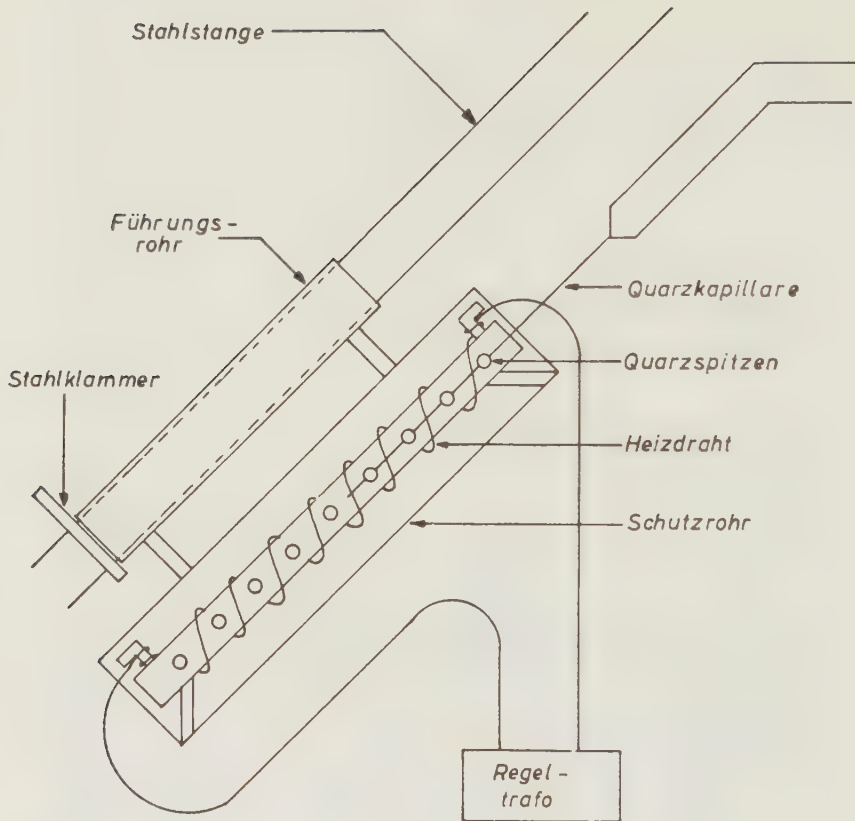


Abb. 8

Quarzofen
zur Beheizung
von Kapillaren

α -Monitor kontrolliert.

Das Oxidchlorid wird durch Hydrolyse aus zuvor dargestelltem Trichlorid durch Einleiten von feuchtem Stickstoff statt trockenem Chlorwasserstoff über Hahn A gewonnen. Man verfährt hier ebenso wie bei der Trichlorid-darstellung, indem man die Kapillare wechselweise aus-pumpt und feuchten Stickstoff einströmen läßt.

Da die Quarzkapillaren sehr bruchempfindlich sind, wurde zur Beheizung ein besonderer Quarzofen (Abb. 8) entwickelt (27), der über eine Stahlschiene genau in Kapillarrichtung laufend mit einer Nut gegen seitliches Drehen gesichert ist. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß die Kapillare nicht durch eine falsche Bewegung des Ofens abgebrochen werden kann. Der Quarzofen ist so mit einer Heizwicklung versehen worden, daß er über einen Regeltrafo von Zimmertemperatur bis 900 °C stufenlos geregelt werden kann.

9. Spezielle Hydrolysemessungen

9.1. Eichmessung an Neodym-(III)-chlorid

Zur Überprüfung der Dampfphasenhydrolyse-Apparatur wurde als erste Verbindung das Neodym-(III)-chlorid vermessen, da hier bereits Daten von C.W. Koch (7), H. Haug (9) und V. Wishnevsky (11) vorlagen. Es ist weiters sehr gut als Eichsubstanz geeignet, weil es relativ schnell reagiert und seine K_p -Werte nahe denen der Substanzen liegen, die

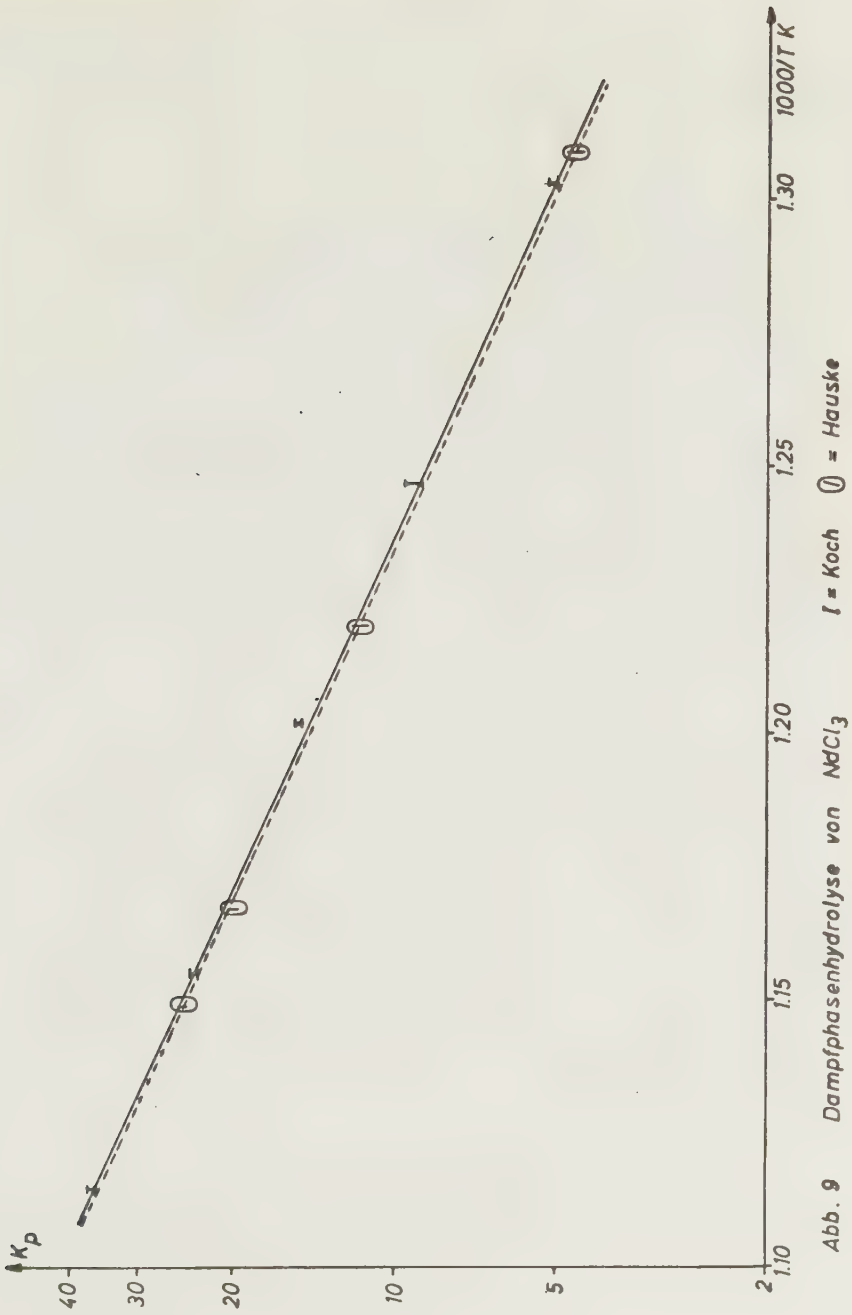
im Rahmen dieser Arbeit vermessen werden sollten.

Um eine gut reagierende Ausgangsverbindung zu erhalten, wurde Neodymoxid (Ursprung: Research Chemicals Inc., Reinheit: 99,9 %) in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak als Hydroxid gefällt und bei 160 °C getrocknet. Die so gewonnene Verbindung wurde bei den angegebenen Versuchen eingesetzt, wobei die gefundene Hydrolysengerade (Abb.9) etwa 1,3 K unter der von C.W. Koch (7) ermittelten liegt. Diese Abweichung bewegt sich innerhalb der aus den Meßparametern errechneten Fehlergrenze und ist < 1%.

Tab. 1

Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse von
Neodym-(III)-chlorid

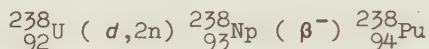
T K	1000/T K	P _{H₂O}	P _{HCl}	K _{max}	K _{min}
870	1,149	2,700	224,21		24,50
		2,759	231,40	25,53	
857	1,167	2,831	207,27		19,97
		2,919	213,11	20,47	
820	1,220	3,150	165,72		11,47
		3,169	170,65	12,09	
764	1,309	3,213	103,84		4,416
		3,242	108,83	4,817	



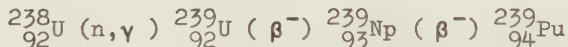
9.2. Arbeiten an Plutonium-239

9.2.1. Allgemeines

Das Element Plutonium wurde erstmals im Jahre 1940 von G.T. Seaborg und seinen Mitarbeitern (28) bei der Beschießung von Uran-238 mit Deuteronen entdeckt:



Wichtiger als dieses Isotop mit einer Halbwertszeit von 86 Jahren (18) ist das langlebige Isotop ${}^{239}\text{Pu}$. Es ist ein α -Strahler mit einer Halbwertszeit von 24 413 Jahren (29) und tritt als Folgeprodukt bei der Bestrahlung von Uran-238 mit langsamen Neutronen auf:



Die lange Halbwertszeit und seine große Verfügbarkeit, es fallen heute mehrere Tonnen Plutonium-239 bei der Aufarbeitung von verbrauchten Kernbrennstäben an, machen es gut geeignet für die chemische Forschung. Es kann in einer normalen Berkeley-Glove-Box gefahrlos manipuliert werden, ohne daß außerhalb der Box die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von $2 \cdot 10^{-12} \mu\text{C/m}^3$ Luft überschritten wird (30).

9.2.2. Die Darstellung von Plutonium-(III)-oxalat

Als Ausgangssubstanz für die Dampfphasenhydrolyse von

Plutoniumtrichlorid sollte das Oxalat verwendet werden, da die Erfahrungen bei der Hydrolyse der Lanthanidentrichloride gezeigt haben, daß bei der thermischen Zersetzung der Oxalate auf Grund der größeren Oberfläche schneller reagierende Produkte entstehen, somit der Verlauf der Dampfphasenhydrolyse besser zu beobachten und das Gleichgewicht genauer zu bestimmen ist.

Für sämtliche Arbeiten an Plutonium wurde eine bereits gereinigte, salzsaure Lösung mit einer Konzentration von 30 mg/ml verwendet. In wässriger Lösung sind die Wertigkeitsstufen III, IV, V und VI des Plutoniums nebeneinander beständig, doch ist der vierwertige Zustand bevorzugt. Zur Darstellung von Plutonium-(III)-oxalat mußte deshalb erst das vierwertige Plutonium zum Plutonium-(III) reduziert werden.

Zu 0,3 ml Plutonium-(IV)-Lösung mit etwa 10 mg Plutonium wurde 1 ml 1 m Hydroxylammoniumhydrochlorid-Lösung gegeben und auf 3 ml verdünnt. Nach einer Stunde unter der Infrarot-Lampe bei ca. 80 °C verfärbte sich die anfänglich rot-violette Lösung über einen fast farblosen Zwischenzustand nach blau. Durch Zugabe von 1 ml 1 m Oxalsäure fiel das blaue Plutonium-(III)-oxalat aus (31) (32). Der Niederschlag wurde mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen und unter der Infrarot-Lampe getrocknet.

Zur Charakterisierung dieser Substanz wurde eine De-

bye-Scherer-Aufnahme angefertigt, deren Strichdiagramm in Abb. 1o im Vergleich mit Americium-(III)-oxalat abgebildet ist. Die Karteikarte Nr. 2o-842 aus der ASTM-Kartei beinhaltet zwar ein Röntgendiagramm der gesuchten Verbindung, doch ist dieses mit einer Guinier-Kamera aufgenommen worden, so daß ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Es wurde deshalb das Nachbarelement Americium zur Identifizierung des Oxalats herangezogen.

9.2.3. Die Darstellung von Plutoniumtrichlorid und Plutoniumoxidchlorid

Zur Darstellung von PuCl_3 und PuOCl wurde die in Abschnitt 8 beschriebene Apparatur verwendet. Ihr Aufbau und das allgemeine Verfahren sind dort ausgeführt. Bei der Präparation von Plutoniumtrichlorid aus Plutonium-(III)-oxalat besteht die Gefahr (26)(32), daß sich das Plutonium wieder in den vierwertigen Zustand aufoxidiert. Deshalb wurde nach dem Füllen mit 0,1 mg Oxalat schon vor dem Aufheizen die Kapillare mit Chlorwasserstoff gefüllt, um die Reaktion sofort in die gewünschte Richtung zu bringen. Es wurde nun jeweils nach fünf Minuten die Temperatur um 50°C bis zum Endpunkt von 550°C erhöht und dabei mehrfach das HCl -Gas gewechselt. Nach zweistündiger Reaktion wurde die Kapillare abgeschmolzen und eine Röntgenaufnahme des türkisfarbenen Produktes angefertigt. Der Vergleich des Strichdiagrammes die-

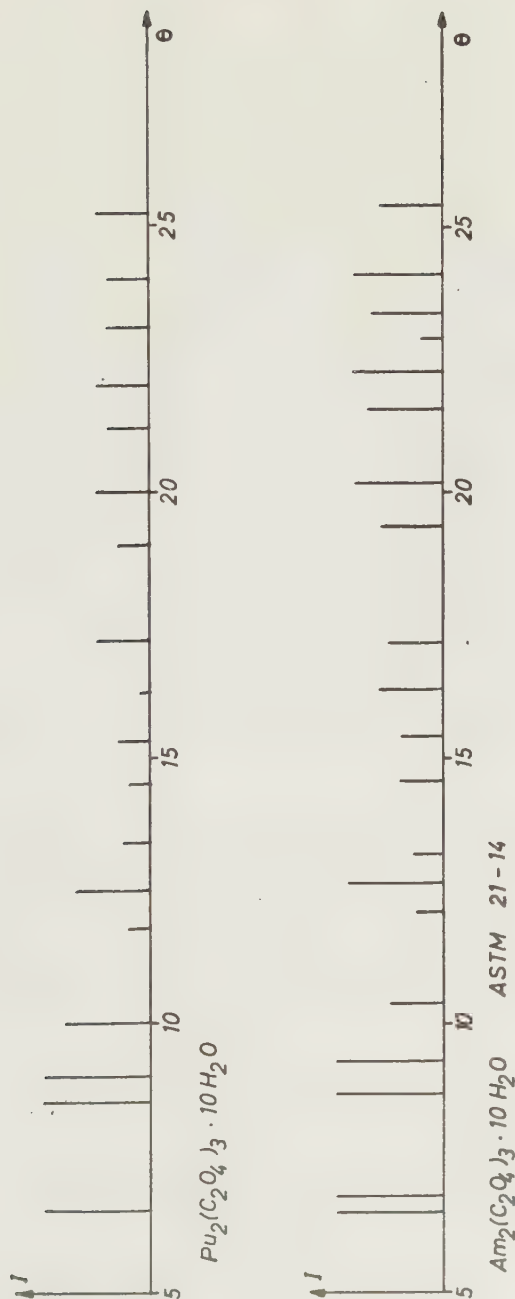


Abb. 10 Vergleich der Röntgendiagramme von Pu - und Am -Oxalat

ser Substanz mit den Literaturwerten in Abb. 11 zeigt, daß Plutoniumtrichlorid entstanden ist.

Bei der Dampfphasenhydrolyse von Plutoniumtrichlorid darf nur reines (III)-Oxidchlorid entstehen und die Substanz nicht etwa weiterreagieren zum (IV)-Oxid. Beim ersten Versuch wurde der Wasserdampf mit Stickstoff als Trägergas in die mit vorher dargestelltem Trichlorid gefüllte Kapillare geleitet. Die entstandene Substanz erwies sich zwar als dreiwertiges Oxidchlorid von hellgrüner Farbe, sie war aber an der Oberfläche mit gelbem Plutonium-(IV)-oxid verunreinigt (Abb. 12). Deshalb wurde statt Stickstoff nun Wasserstoff als Trägergas für den H_2O -Dampf eingesetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit und mehrfachem Gaswechsel in Zeitintervallen von fünf Minuten wurde bei einer Reaktionstemperatur von $550^\circ C$ reines, hellgrünes Plutonium-(III)-oxidchlorid erhalten (Abb. 13).

Die gefundenen Ergebnisse ließen also erwarten, daß man Plutonium-(III)-oxalat als Ausgangssubstanz für die Dampfphasenhydrolyse einsetzen kann. Außerdem kann die Oxidation zu Plutonium-(IV)-verbindungen verhindert werden, wenn man Wasserstoff als Trägergas einsetzt.

9.2.4. Die Dampfphasenhydrolyse von Plutoniumtrichlorid

Die thermodynamischen Daten der Reaktion

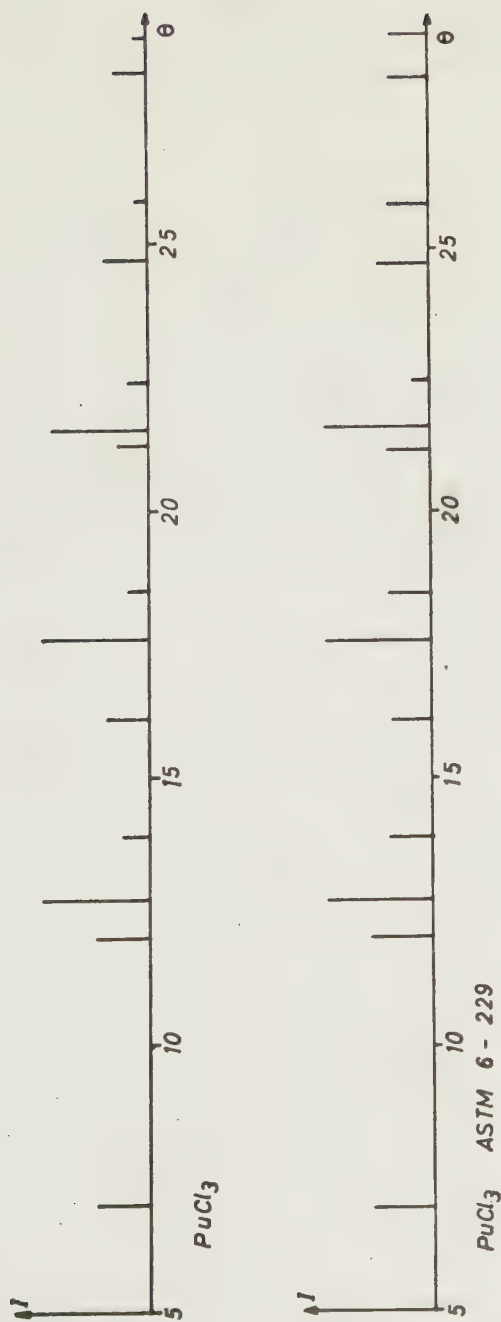


Abb. 11 Vergleich der Röntgendiagramme von PuCl_3 und PuCl_3 -Lit.

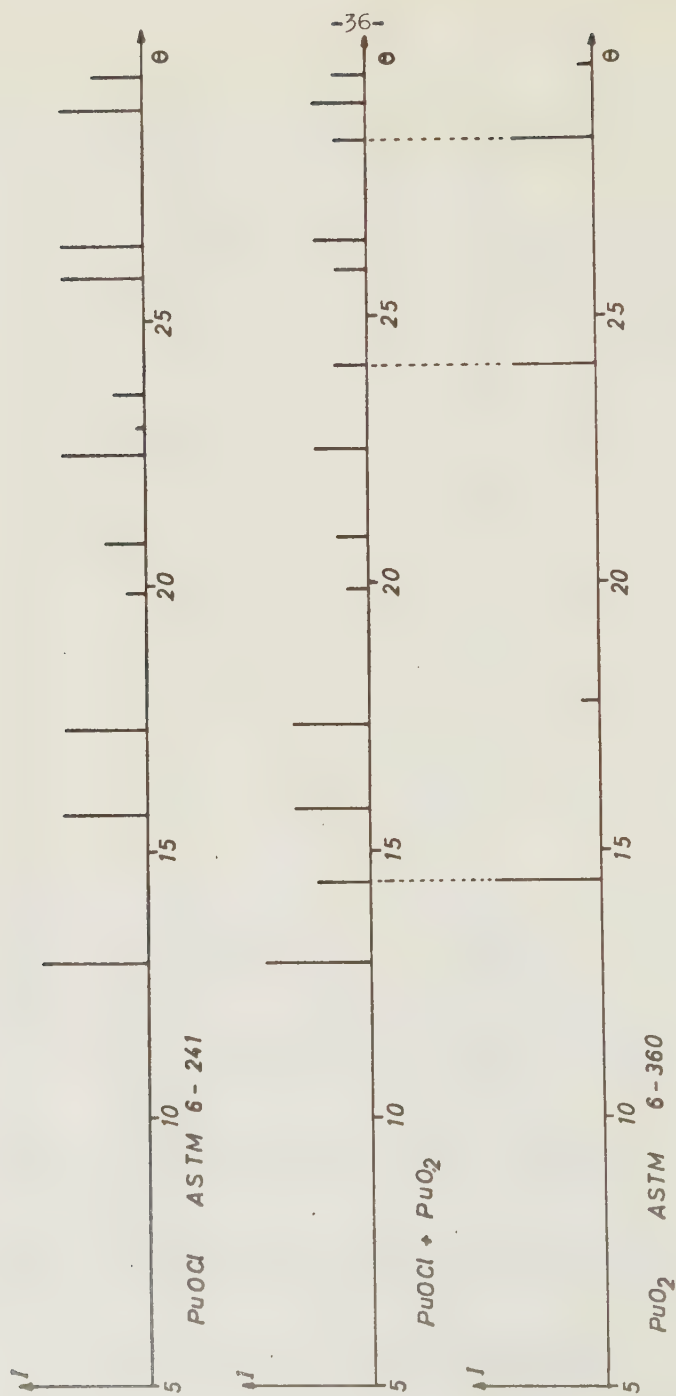


Abb. 12 Mit PuO_2 verunreinigtes PuOCl

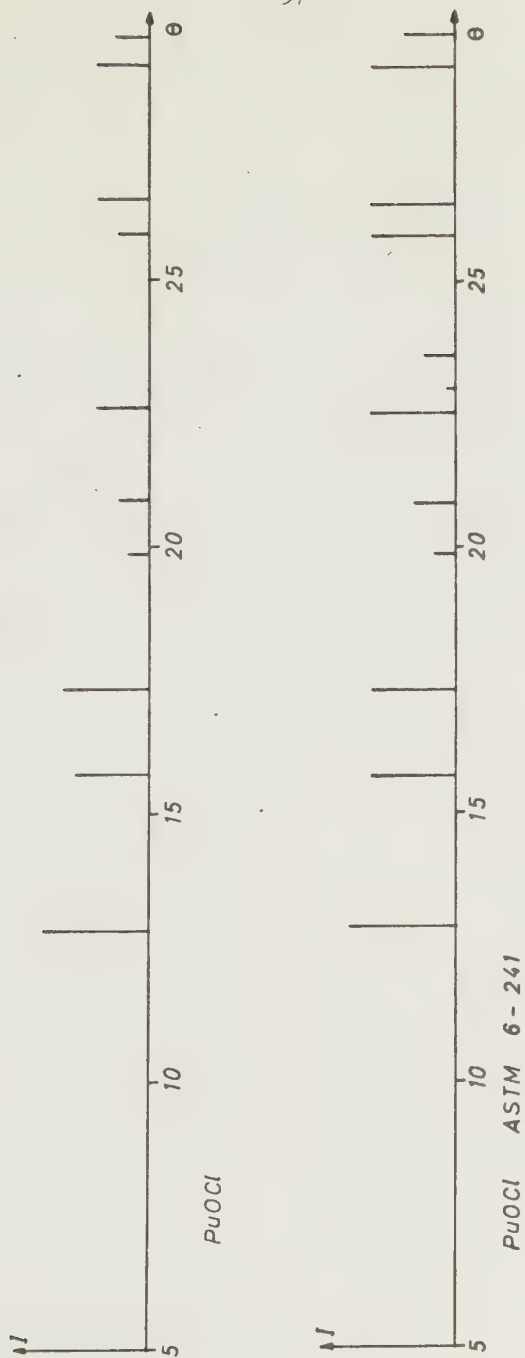
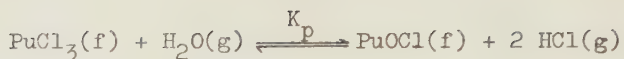


Abb. 13 Vergleich der Röntgendiagramme von PuOCl und PuOCl-Lit.



wurden schon im Jahre 1945 von I. Sheft und N.R. Davidson bestimmt (1), doch benützten diese Autoren eine andere Methode als die hier verwendete, so daß es von Interesse war, mit neuer Arbeitstechnik diese Werte zu überprüfen.

Für die Messungen wurden jeweils etwa 2 mg Plutonium-(III)-oxalat eingesetzt und nach jedem Versuch erneuert, da die Substanz schon merklich langsamer reagierte, wenn sie ein zweites Mal verwendet wurde. Das Oxalat wurde nach langsamen Aufheizen bis 600 °C unter einem HCl-H₂-Strom zersetzt und so gleichzeitig das Trichlorid dargestellt. Anschließend verfuhr man nach der in Abschnitt 5 beschriebenen Arbeitsweise weiter.

Die rasche Ermüdung der Substanz hätte bedingt sein können durch eine Reduktion des Plutoniums zum Metall und nachfolgender Reaktion mit dem Platinschälchen zu einer Legierung (33). Doch dieser Verdacht erwies sich als unbegründet, da eine Überprüfung ergab, daß die Endsubstanz aus reinem Plutonium-(III)-oxidchlorid bestand und das Platinschälchen keine Veränderung aufwies. Eher ist daran zu denken, daß im Verlauf der Hydrolyse von PuCl₃ das Eutektikum zwischen PuCl₃ und PuOCl (34) aufgetreten ist und ein Ansintern der Untersuchungsprobe bedingt hat.

Tab. 2

Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse von $^{239}\text{PuCl}_3$

T K	1000/T K	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	p_{HCl}	K_{max}	K_{min}
885	1,130	2,651	293,44	42,74	
		2,641	281,22		39,40
862	1,160	2,703	255,98	31,90	
		2,682	243,55		29,10
832	1,202	3,516	226,37	19,18	
		3,521	217,88		17,74
780	1,282	4,026	166,06	9,012	
		4,028	158,62		8,218
767	1,304	4,103	147,54	6,981	
		4,051	140,37		6,400
736	1,359	3,132	98,639	4,088	
		2,470	81,726		3,558

Die aus diesen Experimenten erhaltene Hydrolysen-
gerade ist in Abb. 14 im Vergleich zu den extrapolierten
Literaturwerten von I. Sheft und N.R. Davidson (1)
aufgezeichnet.

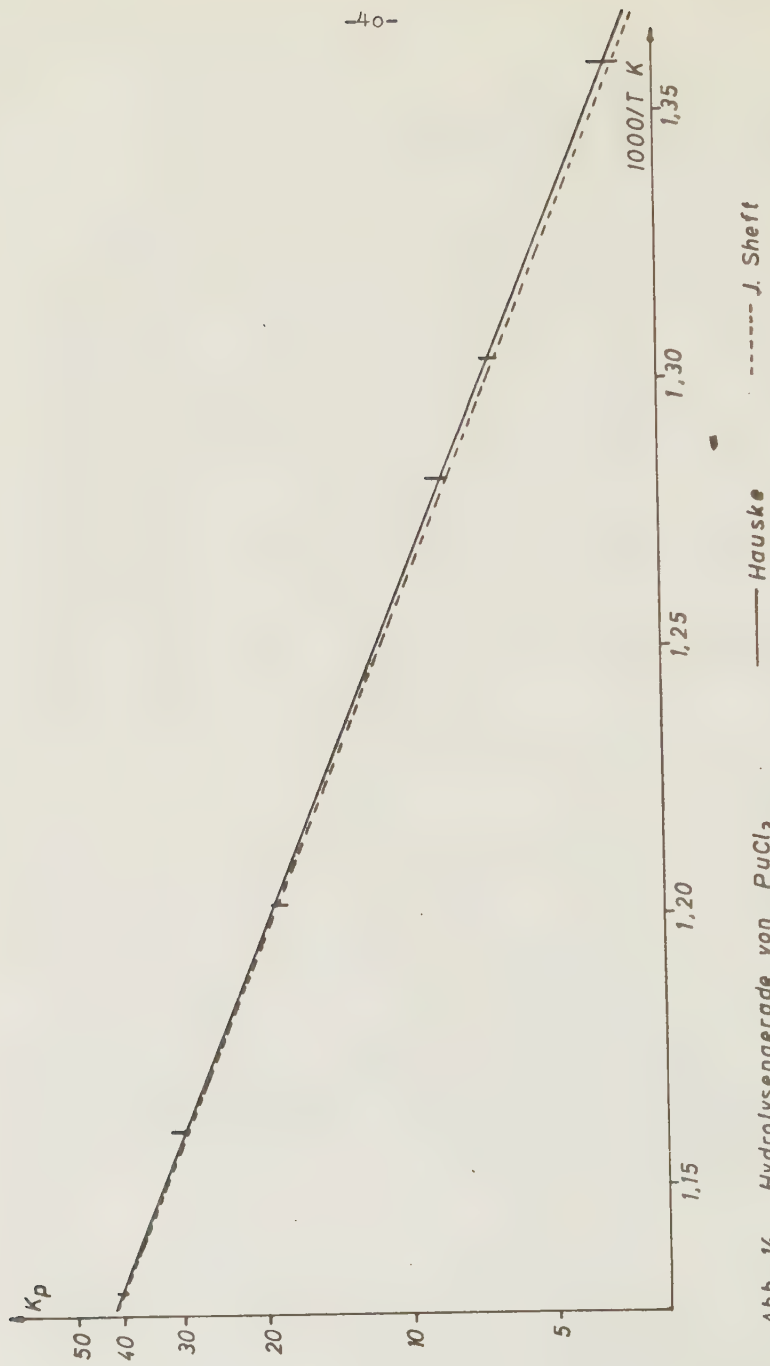


Abb. 14 Hydrolysengerade von PuCl_3 — Hauske ——— J. Sheft

Tab. 3

Berechnete Hydrolysedaten für $^{239}\text{PuCl}_3$

T K	$\bar{K}_p$	$\Delta G_{\text{gem}}(\text{kJ/Mol})$	$\Delta G_{\text{ber}}(\text{kJ/Mol})$	Diff
885	41,07	-27,32	-27,32	± 0
862	30,50	-24,48	-24,39	+0,09
832	18,46	-20,17	-20,54	-0,37
780	8,616	-13,97	-13,81	+0,16
767	8,690	-12,13	-12,13	± 0
736	3,823	- 8,20	- 8,08	+0,12

Die durchschnittliche Abweichung der Einzelmessungen von der ΔG_T^0 -Funktion errechnet sich aus diesen Differenzen zu $F = 0,80 \%$.

Tab.4

Thermodynamische Daten

Mittelwerte für ΔH_0 und I:

$$\Delta H_0 = 97,07 \text{ kJ/Mol}$$

$$I = -220,0 \text{ J/Mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G_{785}^0 = -14,46 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta G_{298}^0 = 48,22 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H_{785} = 87,29 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta H_{298} = 93,20 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta S_{785} = 0,130 \text{ kJ/Mol} \cdot \text{K} \quad \Delta S_{298} = 0,141 \text{ kJ/Mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta H_f^0 298 (\text{PuOCl}) = -925,1 \pm 2,2 \text{ kJ/Mol}$$

Tab. 5

Literaturwerte zur Hydrolyse von $^{239}\text{PuCl}_3$

1. Daten von I. Sheft und N.R. Davidson (1):

$$\begin{array}{ll} \Delta G_{785}^{\circ} = -14,46 \text{ kJ/Mol} & \Delta G_{298}^{\circ} = 48,50 \text{ kJ/Mol} \\ \Delta H_{785} = 87,03 \text{ kJ/Mol} & \Delta H_{298} = 92,88 \text{ kJ/Mol} \\ \Delta S_{785} = 0,129 \text{ kJ/Mol}\cdot\text{K} & \Delta S_{298} = 0,140 \text{ kJ/Mol}\cdot\text{K} \\ \Delta H_{f\ 298}^{\circ} (\text{PuOCl}) = -924,8 \text{ kJ/Mol} & \end{array}$$

2. Bildungswärme von PuOCl nach E.F. Westrum und
H.P. Robinson (35):

$$\Delta H_{f\ 298}^{\circ} (\text{PuOCl}) = -921,3 \text{ kJ/Mol}$$

Wie ein Vergleich der eigenen Meßdaten mit den Literaturwerten zeigt, konnten die Messungen von I. Sheft und N.R. Davidson gut bestätigt werden.

9.3. Arbeiten an Americium-241 und -243

9.3.1. Allgemeines

Das dritte künstliche Element nach Neptunium, das Americium mit der Ordnungszahl 95, wurde von G.T. Seaborg im Jahre 1944 als Isotop ^{241}Am entdeckt (36). Es entsteht durch Neutronenbeschuß von ^{239}Pu in einem Reaktor:



Es ist ein α -Strahler mit einer Halbwertszeit von 436,6 Jahren (37). ^{243}Am entsteht analog aus ^{239}Pu durch wiederholten Neutroneneinfang und anschließende β^- -Emission. Mit 7370 Jahren (38) besitzt es von allen Americium-Isotopen die längste Halbwertszeit, wird aber in der chemischen Forschung seltener verwendet, da es um ein vielfaches teurer ist als ^{241}Am .

Die vergleichende Dampfphasenhydrolyse von $^{241}\text{AmCl}_3$ und $^{243}\text{AmCl}_3$ hatte zum Ziel, die früher gemessenen Werte (5)(8) zu revidieren und auf Grund einer möglichen Differenz zwischen beiden Hydrolysengeraden auch den Einfluß der unterschiedlichen Eigenerwärmung von 0,1145 W/g für ^{241}Am und 0,00645 für ^{243}Am (39)(40) zu bestimmen.

9.3.2. Die Reinigung von Americium

Als Ausgangssubstanzen wurden 20 mg $^{241}\text{AmO}_2$ und 11 mg $^{243}\text{AmO}_2$ verwendet (Ursprung: Oak Ridge National Labora-

tory). Es mußte bei beiden Isotopen mit Eisen, Neptunium, Plutonium und Lanthan als Verunreinigung gerechnet werden. Um Präparate möglichst gleicher Reinheit für die Dampfphasenhydrolyse zu erhalten, wurden beide in gleicher Weise wie folgt behandelt.

Man erhitzte das Americium-(IV)-oxid in 2 ml 8 m HCl mit einigen Tropfen HNO_3 unter der Infrarot-Lampe, wobei es gelöst und gleichzeitig zu Am^{3+} reduziert wurde. Aus dieser Lösung trennte man über einen Ionenaustauscher (Austauscherharz: Dowex 50, 250 mesh; Säulendurchmesser: 5 mm; Füllhöhe: 50 mm) Eisen, Neptunium und Plutonium ab (41)(42)(43). Das Americium im Eluat wurde mit NH_3 -Gas als Hydroxid gefällt, zur Weiterverarbeitung in 0,1 m HCl gelöst und an Dowex-50-Austauscherharz aufgenommen, das mit 0,1 m HCl vorbehandelt war. Man schlämmte nun dieses Harz auf eine zweite Säule (Austauscherharz: Dowex 50, 400 mesh; Säulendurchmesser 3 mm; Füllhöhe 50 mm) auf, die mit gesättigter, äthanolischer HCl (ca. 13 m) beladen worden war, und eluierte mit gleicher HCl, wobei das Lanthan auf der Säule festgehalten wurde (44). Das Eluat wurde eingedampft und so zu einer Stammlösung verdünnt, daß man eine Americiumkonzentration von 2 mg/ml erhielt.

Für jeden Versuch wurde aus 1 ml Stammlösung mit Oxalsäure das Oxalat gefällt, abzentrifugiert, mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Davon brachte man jeweils etwa 2 mg auf das Platinschälchen

der Salvioni-Quarzfadenwaage in der Meßapparatur.

9.3.3. Die Dampfphasenhydrolyse von ^{241}Am - und ^{243}Am -Americiumtrichlorid

Zur Durchführung der Dampfphasenhydrolyse wurde das eingesetzte Oxalat bei 600°C unter einem $\text{N}_2\text{-HCl}$ -Gasstrom abgebaut (45)(46) und dabei gleichzeitig in das Trichlorid überführt. Man verfuhr dann in der Weise weiter, wie in Abschnitt 5 beschrieben.

Da für Americium nicht wie bei Plutonium erst die Brauchbarkeit der Apparatur für die Dampfphasenhydrolyse bewiesen werden mußte, beschränkte man sich darauf, am Ende eines Versuches etwas Substanz in eine Kapillare abzufüllen und mit einer Röntgenaufnahme zu prüfen, ob reines Americiumoxidchlorid vorlag. Wie Abb. 15 ausweist, konnte dies bestätigt werden.

Die eigenen Messungen an $^{241}\text{AmCl}_3$ bestätigten die von C.W. Koch bestimmten Werte (5)(8). Es besteht zwar eine geringe Abweichung, doch besitzt sie keinen Einfluß auf die Bildungswärme von $^{241}\text{AmOCl}$ innerhalb der Fehlergrenzen. Wie aus Abb. 16 ersichtlich ist, konnte bei der Dampfphasenhydrolyse von $^{243}\text{AmCl}_3$ eine deutlich verschobene Gerade bestimmt werden. Der Unterschied entspricht im gemessenen Bereich einem Temperaturunterschied von durchschnittlich $1,8^\circ\text{C}$ zwischen dem ^{241}Am - und ^{243}Am -Präparat. Ob wirklich eine so große Differenz zu erwarten

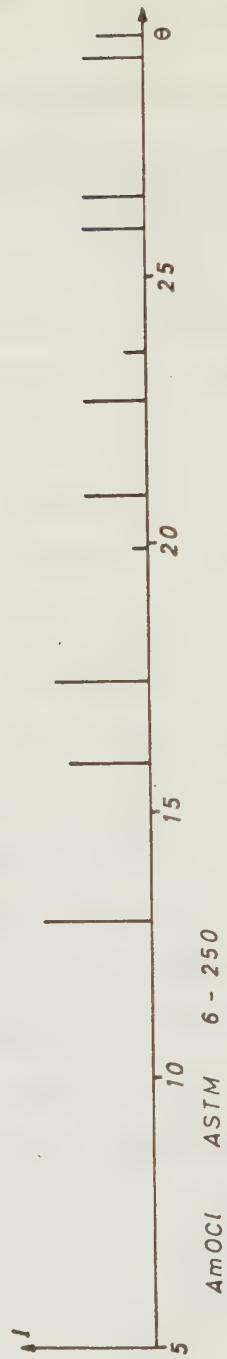
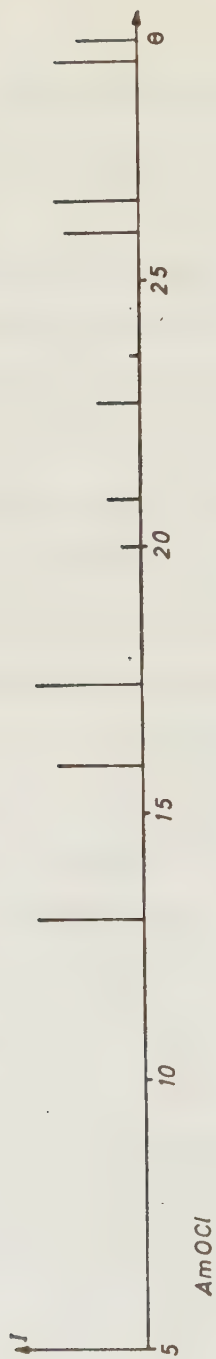


Abb. 15 Vergleich der Röntgendiagramme von AmOCl und AmOCl - Lit.

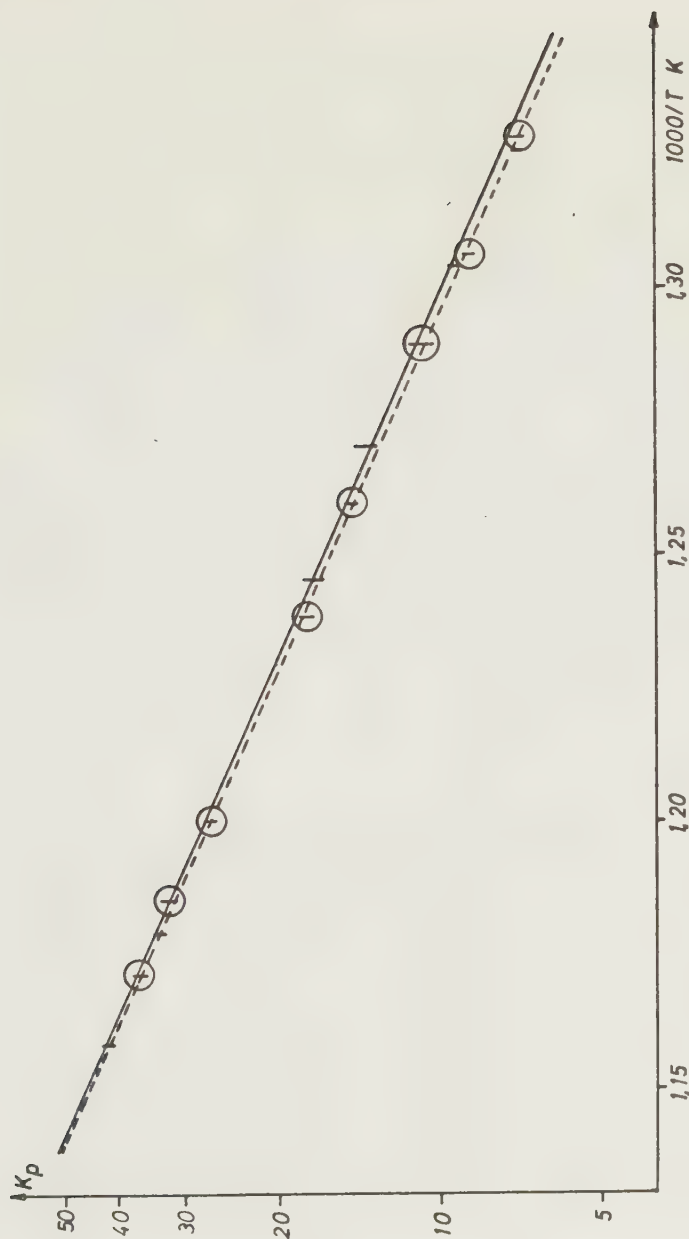


Abb. 16 Hydrolysengerade von $^{241}\text{AmCl}_3$ (—+—) und $^{243}\text{AmCl}_3$ (---o---)

ist, wird in Abschnitt 11 theoretisch geprüft werden.

Tab. 6

Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse von $^{241}\text{AmCl}_3$

T K	1000/T K	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P_{HCl}	K_{max}	K_{min}
864	1,158	2,490	285,43	43,05	
		2,510	280,97		41,38
844	1,185	2,690	261,35	33,41	
		2,709	256,00		31,83
803	1,245	2,850	197,95	18,09	
		2,919	191,98		16,61
787	1,270	3,040	184,80	14,78	
		3,040	176,55		13,49
767	1,304	2,983	153,03	10,33	
		3,305	148,88		8,824

Tab. 7 Berechnete Hydrolysedaten von $^{241}\text{AmCl}_3$

T K	K_p	$\Delta G_{\text{gem}}(\text{kJ/Mol})$	$\Delta G_{\text{ber}}(\text{kJ/Mol})$	Diff
864	42,21	-26,90	-26,94	-0,04
844	32,61	-24,43	-24,39	+0,04
803	17,35	-19,04	-19,16	-0,12
787	14,13	-17,32	-17,11	+0,21
767	9,577	-14,39	-14,56	-0,17

Die durchschnittliche Abweichung der Einzelmessungen von der ermittelten ΔG_T° -Funktion errechnet sich aus diesen Differenzen zu $F = 0,67 \%$.

Tab. 8

Thermodynamische Daten

Mittelwerte für ΔH_o und I:

$$\Delta H_o = 93,39 \text{ kJ/Mol}$$

$$I = -218,4 \text{ J/Mol} \cdot K$$

$$\Delta G_{785}^{\circ} = -16,86 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta G_{298}^{\circ} = 47,78 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H_{785} = 83,60 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta H_{298} = 89,50 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta S_{785} = 0,128 \text{ kJ/Mol} \cdot K \quad \Delta S_{298} = 0,140 \text{ kJ/Mol} \cdot K$$

$$\Delta H_f^{\circ} 298 (^{241}\text{AmOCl}) = -945,1 \pm 1,6 \text{ kJ/Mol}$$

Tab. 9

Thermodynamische Daten von C.W. Koch (5)(8)

Mittelwerte von ΔH_o und I:

$$\Delta H_o = 93,64 \text{ kJ/Mol}$$

$$I = -218,9 \text{ J/Mol} \cdot K$$

$$\Delta G_{785}^{\circ} = -16,99 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta G_{298}^{\circ} = 47,91 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H_{785} = 83,72 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta H_{298} = 89,45 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta S_{785} = 0,128 \text{ kJ/Mol} \cdot K \quad \Delta S_{298} = 0,139 \text{ kJ/Mol} \cdot K$$

$$\Delta H_f^{\circ} 298 (^{241}\text{AmOCl}) = -945,1 \text{ kJ/Mol}$$

Tab. 10

Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse von $^{243}\text{AmCl}_3$

T K	1000/T K	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	p_{HCl}	K_{max}	K_{min}
854	1,171	2,550	269,56	37,49	
		2,550	263,31		35,77
848	1,179	2,560	259,48	34,61	
		2,529	252,42		33,15
833	1,200	2,730	239,65	27,68	
		2,738	235,56		26,66
808	1,238	2,880	200,96	18,45	
		2,939	198,05		17,56
798	1,259	2,969	184,84	15,14	
		2,969	182,94		14,83
778	1,289	3,414	173,57	11,61	
		3,482	165,50		10,35
765	1,306	3,694	160,92	9,224	
		3,683	157,52		8,864
752	1,328	3,418	138,91	7,428	
		3,295	133,75		7,143

Tab. 11

Berechnete Hydrolysedaten für $^{243}\text{AmCl}_3$

T K	$\bar{K}_p$	$\Delta G_{\text{gem}}(\text{kJ/Mol})$	$\Delta G_{\text{ber}}(\text{kJ/Mol})$	Diff
854	36,63	-25,56	-25,48	+0,08
848	33,87	-24,81	-24,73	+0,08
833	27,17	-22,84	-22,80	+0,04
808	18,00	-19,41	-19,58	-0,17
798	14,98	-17,87	-17,78	+0,09
778	10,98	-15,48	-15,69	-0,21
765	9,049	-14,02	-14,02	± 0
752	7,285	-12,43	-12,34	-0,09

Die durchschnittliche Abweichung der Einzelmessungen von der ermittelten ΔG_T^0 -Funktion errechnet sich aus diesen Differenzen zu $F = 0,53 \%$.

Tab. 12

Thermodynamische Daten

Mittelwerte für ΔH_0 und I:

$$\Delta H_0 = 94,68 \text{ kJ/Mol}$$

$$I = -219,7 \text{ J/Mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G_{785}^0 = -16,61 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta G_{298}^0 = 48,70 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H_{785} = 84,94 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta H_{298} = 90,79 \text{ kJ/Mol}$$

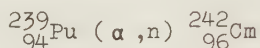
$$\Delta S_{785} = 0,129 \text{ kJ/Mol} \cdot \text{K} \quad \Delta S_{298} = 0,141 \text{ kJ/Mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta H_f^0 \text{ }_{298} (^{243}\text{AmOCl}) = -943,8 \pm 1,6 \text{ kJ/Mol}$$

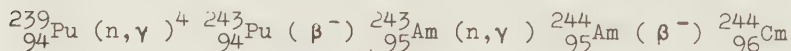
9.4. Arbeiten an Curium

9.4.1. Allgemeines

Das Element mit der Ordnungszahl 96, das Curium, wurde im Jahre 1944 ebenso wie die vorher genannten Elemente Plutonium und Americium von G.T. Seaborg und seinen Mitarbeitern (47) entdeckt. Man erhält es aus dem Beschuß von $^{239}_{94}\text{Pu}$ mit α -Teilchen als Isotop 242:



Es ist ein relativ kurzlebiger α -Strahler mit einer Halbwertszeit von 163,0 Tagen (48). Für die Dampfphasenhydrolysemessungen wurde ^{244}Cm eingesetzt, da es die wesentlich längere Halbwertszeit von 18,099 Jahren (49) besitzt. ^{244}Cm bildet sich aus ^{239}Pu durch Neutronenbeschuß nach der Gleichung:



Die im Vergleich zu ^{239}Pu und ^{241}Am hohe spezifische Aktivität von ^{244}Cm erforderte besonders genaues und sicheres Arbeiten an und in der Glove-Box, da bei diesem Element eine nach außen verschleppte Kontamination sehr unangenehme Störungen bedingt haben würde. Die Strahlenbelastung durch das Arbeiten an der Glove-Box war aber, wie die Filmplaketten und Dosimeter für die Strahlenschutzüberwachung auswiesen, nicht wesentlich höher als bei ^{239}Pu , ^{241}Am und ^{243}Am , da die α -Strahlung des Prä-

parates schon von den Gummihandschuhen absorbiert wurde.

9.4.2. Die Reinigung von Curium

Curium-244 zerfällt unter α -Emission in das langlebige Plutoniumisotop ^{240}Pu , das sich mit einer Halbwertszeit von 6580 Jahren in ^{236}U verwandelt (49). Da das Ausgangspräparat von ca. 10 mg Curiumoxid (Ursprung: Oak Ridge National Laboratory) schon mehrere Jahre alt war, mußte mit Plutonium als angereichertem Tochterprodukt und eingeschlepptem Eisen als Verunreinigung gerechnet werden.

Zur Reinigung wurde das Curiumoxid in 8 m HCl mit einigen Tropfen HNO_3 gelöst, auf eine Austauschersäule aufgebracht (Austauscherharz: Dowex 1, 250 mesh; Säulendurchmesser: 5 mm; Füllhöhe: 50 mm), und mit gleicher Salzsäure eluiert. Es blieb ein deutlicher Ring von Plutonium und Eisen auf der Säule zurück. (50). Durch Elution mit 8 m HNO_3 wurde erst das Fe, dann mit 0,1 m HCl das ^{240}Pu von der Säule abgelöst (41)(42)(43). Das ^{240}Pu wurde als wertvolles Nebenprodukt für spätere, andere Zwecke aufbewahrt.

Zur Reinheitsprüfung wurde von dem Cm-Eluat ein Funktioneissionsspektrum zwischen 3400 Å und 4500 Å neben den Spektren von Plutonium, Eisen und Kupfer als Trägermaterial angefertigt (51). Es konnte keine Verunreinigung mehr festgestellt werden, wobei die Nachweisgrenze für

die genannten Verunreinigungen bei der verwendeten Anordnung besser als 0,5 Prozent angenommen werden konnte (43). In Abb. 17 wurde das aufgenommene Cm-Spektrum neben den vorher genannten Elementen vergrößert dargestellt. Zusätzlich wurde auch das Emissionsspektrum von Americium zum Vergleich angefertigt. Die Zahlen geben die identifizierten Cm-Linien in Å an, wobei die in Klammern stehenden Zahlen weder als Verunreinigung noch als Cm-Linien nach dem von G. Conway und seinen Mitarbeitern (51) im Jahre 1950 ermittelten Cm-Spektrum gedeutet werden konnten. Da diese Autoren nur Substanzmengen von 1 µg Curium verwendeten, während für vorliegendes Emissionsspektrum mit ca. 40 µg gearbeitet wurde, liegt der Schluß nahe, daß es sich bei den in Klammern stehenden Linien um noch nicht identifizierte Cm-Linien handelt.

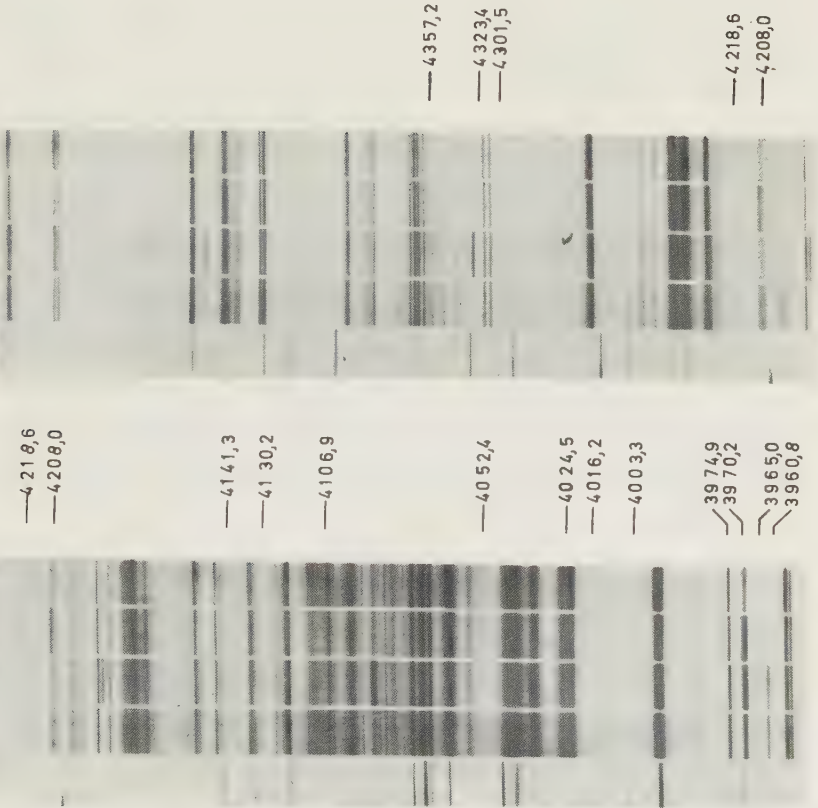
Aus dem farblosen Eluat wurde dann mit NH_3 -Gas das Curium als Hydroxid gefällt, mehrmals ausgewaschen und in verdünnter Salzsäure wieder gelöst. Aus dieser Lösung wurde durch Zugabe von Oxalsäure das Curiumoxalat dargestellt und dieses für die Vorversuche eingesetzt.

Zu Beginn der thermodynamischen Messungen mußte das Curium erneut gereinigt werden, da sich auf Grund der kurzen Halbwertszeit bereits nach 48 Tagen wieder 0,5 Prozent ^{240}Pu angesammelt hatten.

Abb. 17

Funken-Emissionsspektren von Curium und den Vergleichs-
elementen Kupfer, Americium, Plutonium und Eisen.

Cu
Cm
Am
Pu
Fe



— 35 85,0	— 3739,3	— 3941,5
— 35 73,9	— 3730,2	— 3936,6
— 35 61,4	— 3709,6	— 3909,2
— 3550,3	— 3708,8	— 3903,9
— 3546,1	— 3697,3	
	— 3692,5	
	— 3691,7	
	— (3682,2)	
— 3518,5	— 3670,4	— (3854,7)
— 3503,7		— 3851,1
— 3498,9	— 3643,5	— 3848,2
— 3492,9		— 3844,1
— (3489,5)		
— 3473,5	— 3619,9	— 3799,5
— 3461,7		— 3788,0
		— 3778,2
— 3446,6	— 3591,9	— 3767,3
	— 3585,6	— 3763,6

9.4.3. Die Darstellung von Curiumtrichlorid und Curiumoxidchlorid

Zur Darstellung von Curiumtrichlorid und Curiumoxidchlorid (52) wurde die in Abschnitt 8 beschriebene Apparatur verwendet. Man verfuhr dabei in gleicher Weise, wie dort und für die Darstellung von PuCl_3 und PuOCl beschrieben. Da aber für Curium im Gegensatz zu Plutonium keine Oxidationsgefahr bestand, konnte wieder Stickstoff statt Wasserstoff als Trägergas verwendet und entsprechend schneller auf die gewünschte Reaktionstemperatur von 550°C aufgeheizt werden.

Auf Grund der beträchtlich höheren Aktivität des ^{244}Cm aber mußte eine geringere Menge an Substanz für die Röntgenaufnahmen eingesetzt werden, so daß die Linien auf dem Röntgenfilm nur undeutlich aus dem geschwärzten Untergrund hervortraten. Wie die Diagramme von CmCl_3 und CmOCl in Abb. 18 und 19 zeigen, konnte aber doch eindeutig bewiesen werden, daß die gewünschten Verbindungen unter den geforderten Reaktionsbedingungen entstehen.

9.4.4. Die Dampfphasenhydrolyse von Curiumtrichlorid

Für die Hydrolysemessungen mußte, wie bereits erwähnt, das Curium erneut gereinigt werden. Es wurde dann das Oxalat dargestellt und jeweils 2 mg davon für jeden Versuch eingesetzt. Das Verfahren für diese Messungen entsprach genau der in Abschnitt 5 beschriebenen Methode (55),

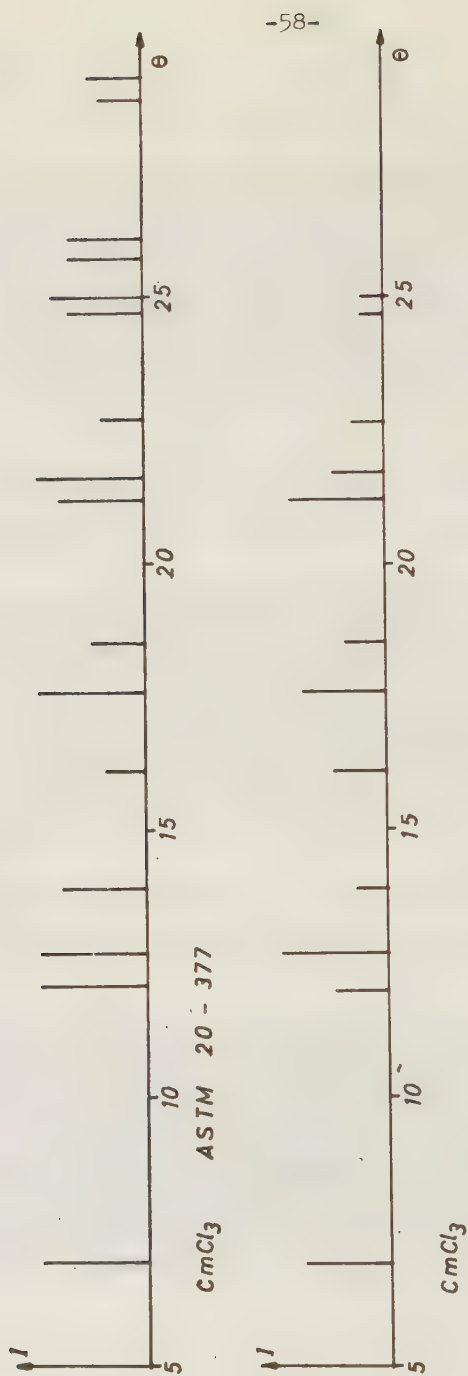


Abb. 10 Vergleich der Röntgendiagramme von CmCl_3 und $\text{CmCl}_3\text{-Lit.}$

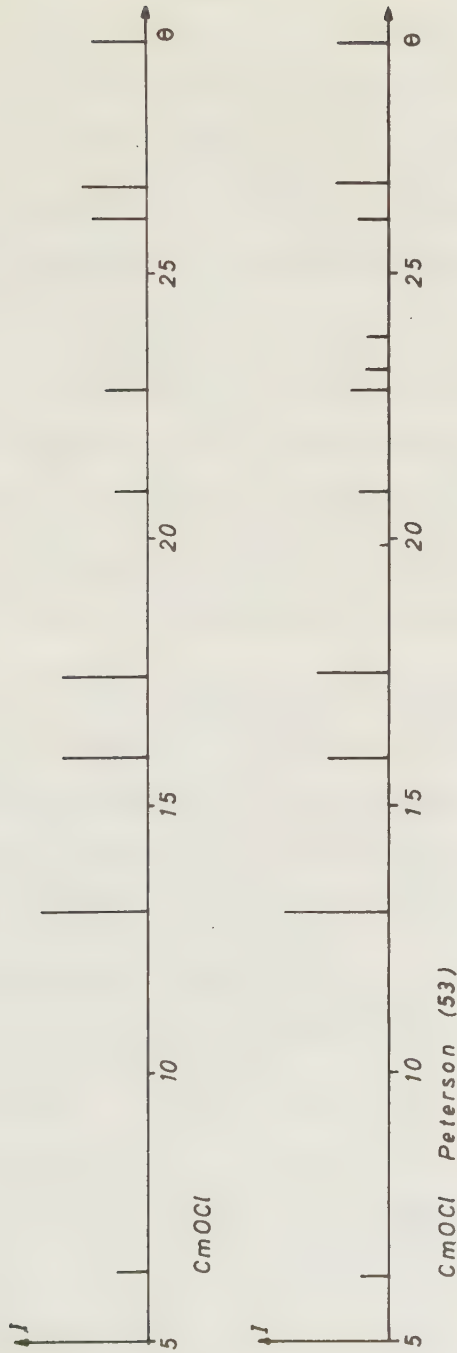


Abb. 19 Vergleich der Röntgendiagramme von CmOCl und CmOCl-Lit.

doch traten bei der Hydrolyse von CmCl_3 besondere Schwierigkeiten auf. Curiumtrichlorid reagierte wie erwartet zum Oxidchlorid und umgekehrt, doch stoppte nach etwa zwei Stunden die Reaktion und nur durch zusätzliches Einleiten von Wasserdampf oder Chlorwasserstoff konnte die Reaktion erneut in Gang gebracht werden. Nach Absetzen der zusätzlich eingeleiteten Gase wanderte der Zeiger der Quarzfadenwaage wieder zu seinem nach zwei Stunden erreichten Ausgangspunkt zurück. Es mußte also bis dahin die Reaktionsumkehr gemessen worden sein, da später kein Gleichgewicht mehr bestimmt werden konnte. Um dies zu erreichen, wurde bei einigen Versuchen zur beschleunigten Änderung des Gasgemisches die Thermostatemperatur variiert.

Über Schwierigkeiten bei der Hydrolyse von Curiumtrichlorid berichtete bereits S. Fried in einer Privatmitteilung (54), doch gab er dafür keine nähere Erklärung ab. Eine mögliche Ursache für dieses ungewöhnliche Verhalten könnte die Bildung eines Trichlorid-Oxidchlorid-Eutektikums sein. Ein solches System wurde für Plutonium beschrieben (34), doch liegt bei der Dampfphasenhydrolyse die Reaktionstemperatur wesentlich unter der Schmelzpunkttemperatur von Curiumtrichlorid, so daß eine solche Reaktion eher unwahrscheinlich ist. Ein Ansintern der Substanz könnte aber, wie schon bei den Versuchen zur Dampfphasenhydrolyse von Plutoniumtrichlorid vermutet, die Reaktionsträgheit erklären.

Um die Verhältnisse in vorliegendem Fall zu prüfen, wurde nach einem wie vorstehend beschrieben verlaufenen Versuch die Apparatur sofort auf Raumtemperatur gekühlt, eine Quarzkapillare mit wenig Endsubstanz gefüllt und davon eine Röntgenaufnahme angefertigt. Die Substanz erwies sich dabei als ein Curiumoxidchlorid, das mit elementarem Platin verunreinigt war (Abb. 20). Um festzustellen, ob die Reaktion mit Platin (33) die Ursache für die Reaktionsträgheit sein könnte, verwendete man bei dem folgenden Versuch statt des Platinschälchens eines aus Quarz. Hierbei traten dieselben Symptome auf. Es konnte also nicht bestimmt werden, welche Mechanismen für das ungewöhnliche Verhalten von Curium maßgebend waren.

Trotz der großen Schwierigkeiten wurden die Messungen weitergeführt, wobei zur beschleunigten Einstellung der Gleichgewichtsbedingungen während eines Versuches entweder die Reaktionstemperatur oder die Temperatur des Thermostaten geringfügig variiert wurden. Dies hatte eine größere Unsicherheit bei der Bestimmung des Gleichgewichtes zufolge. In Abb. 21 drückt sich dieser Sachverhalt in den größeren Abständen der $K_{\max}$ - und $K_{\min}$ -Werte bei Darstellung der Hydrolysengeraden aus.

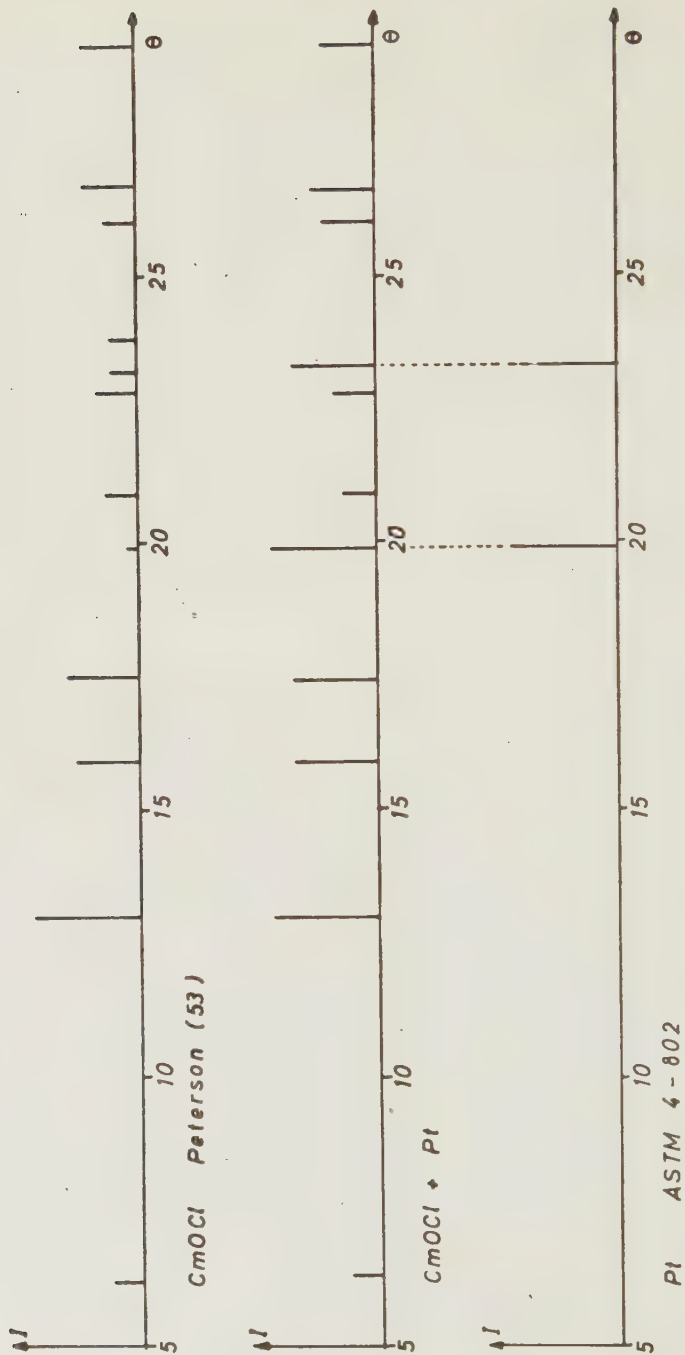


Abb. 20 Mit Pt verunreinigtes $CmOCl$

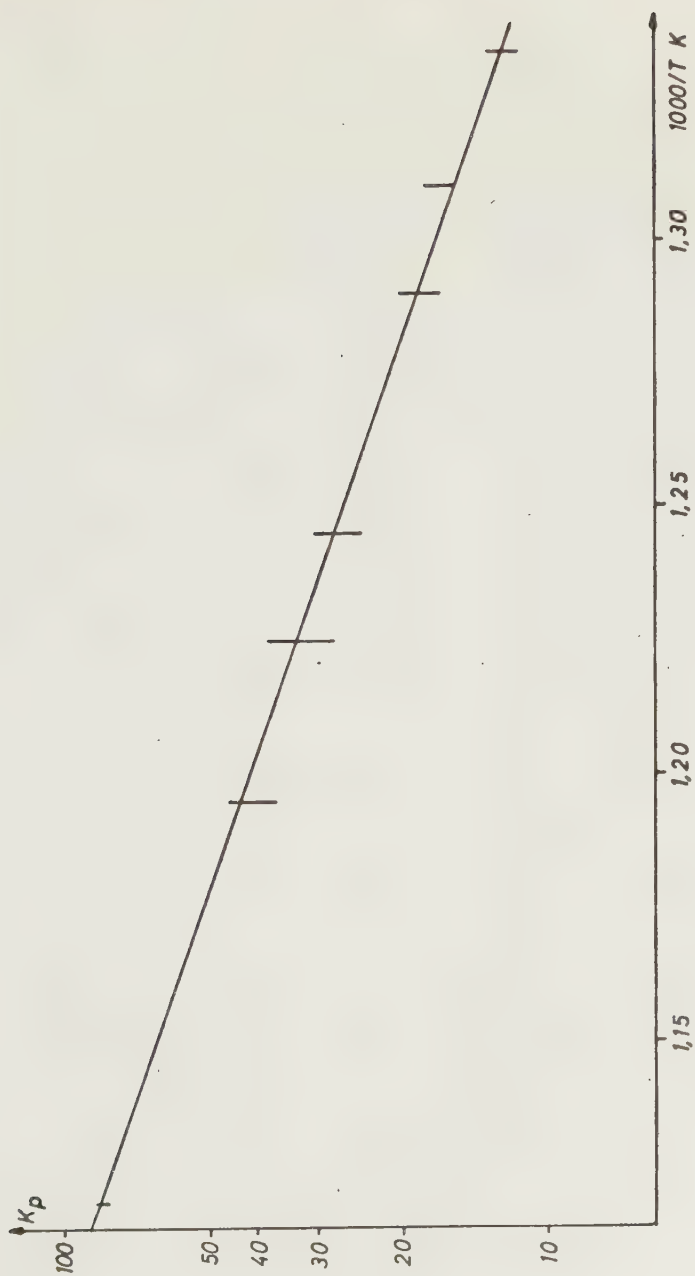


Abb. 21 Hydrolysengerade von CmCl_3

Tab. 13

Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse von
Curiumtrichlorid

T K	1000/T K	P_{H_2O}	P_{HCl}	K_{max}	K_{min}
893	1,120	2,115	373,40	86,74	
		2,147	363,67		81,05
837	1,195	2,424	291,23	46,04	
		2,406	258,11		36,43
816	1,225	3,519	320,24	38,35	
		1,702	189,81		27,85
803	1,245	3,223	274,70	30,81	
		3,010	234,39		24,02
775	1,290	3,385	228,16	20,23	
		2,972	194,09		16,68
763	1,310	2,540	186,27	17,97	
		2,616	176,19		15,61
749	1,335	2,599	162,62	13,39	
		2,654	151,71		11,41
733	1,364	2,649	148,60	10,97	
		2,715	145,17		10,21

Tab. 14

Berechnete Hydrolysedaten von CmCl_3

T K	$\bar{K}_p$	$\Delta G_{\text{gem}}(\text{kJ/Mol})$	$\Delta G_{\text{ber}}(\text{kJ/Mol})$	Diff
893	83,90	-32,89	-32,42	+0,47
837	41,24	-25,90	-26,09	-0,19
816	33,10	-23,77	-23,70	+0,07
803	27,41	-22,09	-22,22	-0,13
775	18,45	-18,79	-19,02	-0,23
763	16,79	-17,91	-17,65	+0,26
749	12,40	-15,69	-16,04	-0,35
733	10,59	-14,39	-14,20	+0,19

Die durchschnittliche Abweichung der Einzelmessungen von der ermittelten $\Delta G_{\text{T}}^{\text{O}}$ -Funktion errechnet sich nach diesen Differenzen zu $F = 1,16 \%$.

Tab. 15 Thermodynamische Daten

Mittelwerte von ΔH_{O} und I:

$$\Delta H_{\text{O}} = 79,37 \text{ kJ/Mol}$$

$$I = -204,8 \text{ J/Mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G_{785}^{\text{O}} = -20,17 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta G_{298}^{\text{O}} = 38,17 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H_{785} = 69,60 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta H_{298} = 75,51 \text{ kJ/Mol}$$

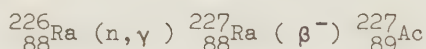
$$\Delta S_{785} = 0,114 \text{ kJ/Mol} \cdot \text{K} \quad \Delta S_{298} = 0,125 \text{ kJ/Mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta H_{\text{f} 298}^{\text{O}}(\text{CmOCl}) = -928,6 \pm 5,1 \text{ kJ/Mol}$$

9.5. Arbeiten an Aktinium-227

9.5.1. Allgemeines

Aktinium-227 wurde im Jahre 1899 von A. Debierne entdeckt (56). Es ist ein natürliches, radioaktives Element und tritt als Zerfallsprodukt von ^{235}U in der Pechblende auf. Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von 21,8 Jahren (48) unter β -Emission zu Thorium-227. Da Aktinium nur in sehr geringen Mengen in Uranerzen vorkommt, wird es heute künstlich durch Bestrahlung von Radium-226 mit Neutronen hergestellt:



Gereinigtes Aktinium ist ein relativ ungefährliches Element, es emittiert eine weiche β -Strahlung mit einer Energie von 0,04 MeV, doch bildet Aktinium, wie die entsprechende Zerfallsreihe von ^{235}U zeigt, kurzlebige Tochterprodukte mit einer harten β -Strahlung und einer hochenergetischen γ -Strahlung wie ^{207}Tl , ^{211}Po und ^{211}Pb . Das Gleichgewicht von Aktinium mit seinen Tochterprodukten ist nach 185 Tagen erreicht, bereits 30 Tage nach der Reinigung sind wieder 70 Prozent der Aktivität nachgewachsen (57). Da Aktinium selbst eine spezifische Aktivität von 72 Ci/g besitzt, bedeutet dies infolge seiner zehn kurzlebigen Tochterprodukte, daß 1 mg ^{227}Ac im Gleichgewicht eine Aktivität von 0,72 Ci dem 720-fachen der gleichen Menge ^{226}Ra , besitzt. Diese Eigenschaften

deuten an, daß für das Arbeiten mit Aktinium besondere Maßnahmen erforderlich sind.

9.5.2. Vorbereitungen an der Glove-Box

Für die vorgesehenen Arbeiten an Aktinium standen etwa 5 mg ^{227}Ac zur Verfügung. Diese Menge war bereits im Gleichgewicht mit den Folgeprodukten, und so mußte mit einer hohen Aktivität gerechnet werden. Da eine normale Berkeley-Glove-Box nur Schutz bietet gegen α - und schwache β -Strahlung, mußte sie vor Beginn der Experimente erst für die zu erwartenden Bedingungen umgebaut werden.

Im Inneren der Glove-Box wurden zur Aufnahme des Präparates und der Abfalllösungen zwei verschließbare Bleibehälter mit einer Wandstärke von 3 cm, sowie zur Manipulation von Zentrifugengläsern besonders geformte Zangen deponiert. Die Wände der Glove-Box erhielten außen eine Verkleidung aus 4 mm starken Bleiplatten und auf das große Plexiglasfenster wurde eine kleinere Bleiglas-scheibe mit einer Dicke von 3 cm gestellt. Zum Schutz des Körpers wurde der Vorbau unterhalb des Bleiglasfensters zusätzlich mit Bleiplatten verstärkt. Abb. 22 verdeutlicht diese Strahlenschutzmaßnahmen. Nur die Hände und Arme konnten nicht geschützt werden, da sonst die für das angestrebte Ziel unvermeidlichen mikrochemischen Arbeiten nicht hätten durchgeführt werden können.

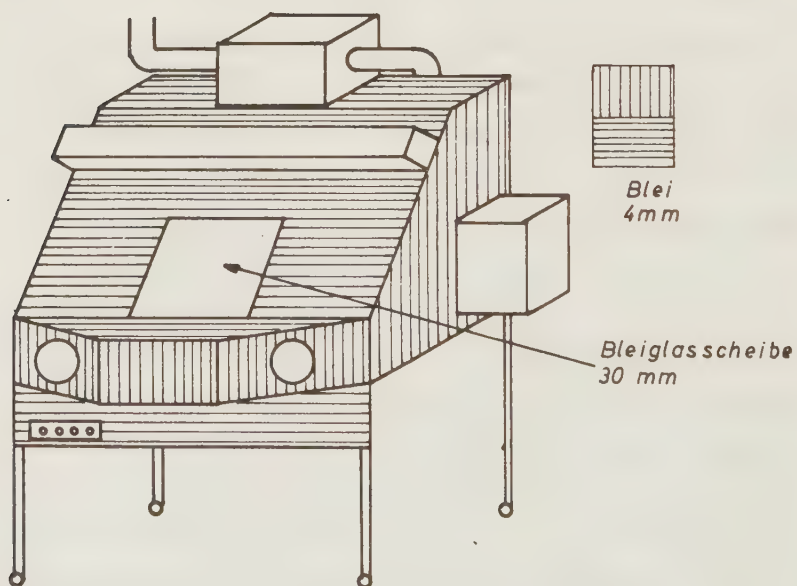
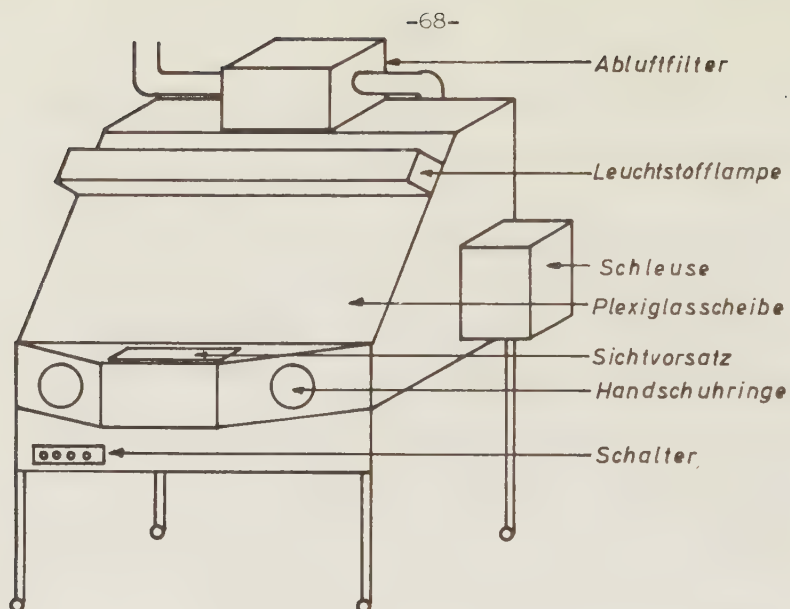


Abb. 22 oben: normale Berkeley-Glove-Box
unten: Glove-Box für 227-Actinium

9.5.3. Dosismessungen an Aktinium-227

Nach erfolgtem Umbau der Glove-Box wurde das Aktinium-Präparat eingeschleust, um unter verschiedenen Bedingungen die Strahlungsdosis zu messen, damit unter Zugrundlage dieser Werte eine Arbeitstechnik und vor allem die tägliche Arbeitszeit an der Glove-Box festgelegt werden konnte.

Dazu wurde die Strahlungsdosis des Präparates zuerst durch eine 3 cm starke Bleiburg, dann ohne diese Abschirmung gemessen, und zwar erstens durch die Bleiglasscheibe, zweitens durch die 4 mm starke Bleiwand und drittens in 10 cm Abstand zum Präparat durch die Handschuhöffnung der Box. In Tab.16 sind die gemessenen Dosiswerte dargestellt.

Tab. 16

Werte für die Dosismessungen an ^{227}Ac

	3 cm Blei	offen
Bleiglasscheibe	5 mrem/h	24 mrem/h
Blei 4 mm	20 mrem/h	110 mrem/h
Handschuh	200 mrem/h	1000 mrem/h

Im Rahmen des Strahlenschutzes sind folgende Höchstwerte in einem Arbeitszeitraum von 13 Wochen erlaubt(58):

3000 mrem für Ganzkörperbestrahlung
15000 mrem für Teilkörperbestrahlung

Für vorliegenden Fall wurde angenommen, daß etwa zu zehn Prozent der Arbeitszeit das Präparat aus der schützenden Bleiburg genommen werden mußte, aber mit Hilfe von Pinzetten sich die Hände nie näher als 10 cm an dem Präparat befinden würden. Damit ergab sich aus den vorher gemessenen Werten eine Dosis von 31 mrem/h für die Ganzkörperbestrahlung und 300 mrem/h für die Strahlenbelastung der Hände. Somit könnte an der Glove-Box 50 Stunden während des Überwachungszeitraumes von 13 Wochen, also 4 Stunden pro Woche, gearbeitet werden, wobei allerdings damit zu rechnen war, daß die höchstzulässigen Dosiswerte erreicht werden.

9.5.4. Arbeitstechnik

Die Arbeitsweise mußte nun, wie in vorstehendem Abschnitt ausgeführt wurde, so eingerichtet werden, daß nur in 10 % der Arbeitszeit das Präparat außerhalb der Bleiburg befindlich war. Dies erschwerte besonders solche Arbeitsgänge wie das Abzentrifugieren und das Reinigen über eine Ionenaustauschersäule, bei denen dies nicht vermeidbar war. Solche Handgriffe mußten daher gut vorbereitet sein und zügig durchgeführt werden, wobei gleichzeitig die Sicherheit gegeben sein mußte, daß keine aktiven Substanzen oder Lösungen unkontrolliert daneben tropften oder verschüttet wurden. Deshalb wurden alle derartigen Arbeitsgänge über einer flachen Schale

ausgeführt.

Die verwendete Säule war mit einer Hülle von 4 mm starkem Blei umgeben und die Mikroreagenzgläser zur Sammlung der Fraktionen standen in einer eigens angefertigten Bleiburg von durchschnittlich 2 cm Wandstärke. Fällungsreaktionen und das Einleiten von Gasen wurden so ausgeführt, daß die Lösung sich in einem Bleibehälter befand, während das Reagens von oben eingeführt wurde. Nur zur Sichtprüfung wurde das Präparat hochgehoben. Solche einfachen Handgriffe am Aktinium selbst konnten mit Hilfe von Pinzetten ausgeführt werden, mußte aber z.B. ein Niederschlag zum Auswaschen mit destillierten Wasser geschüttelt werden, so wurde mit Rücksicht auf den hohen Wert der Substanz kurzzeitig die Hand zu Hilfe genommen.

Die gesamte Arbeitsweise war also so eingerichtet, daß die aktiven Substanzen möglichst lange in den vorbereiteten Bleibehältern standen und sie nur kurze Zeit außerhalb davon manipuliert werden mußten.

9.5.5. Die Reinigung von Aktinium

Zur Bearbeitung stand eine Menge von ursprünglich 11 mg Aktinium zur Verfügung, die als Nitrat abgefüllt und getrocknet worden war. Da über das Alter dieses Präparates keine Information vorhanden war, mußte angenommen werden, daß sich das Nitrat unter dem Einfluß

der radioaktiven Strahlung bereits in das Oxid gewandelt hatte. Auch konnte sich schon eine größere Menge ^{207}Pb als stabiles Endprodukt gebildet haben. Deshalb wurde die Substanz mit konzentrierter HNO_3 unter der Infrarot-Lampe aus dem Präparateglas herausgelöst, in einem Zentrifugenglas eingedampft und in 0,1 m HCl aufgenommen. Bereits hier bildeten sich beim Abkühlen längere Nadeln von PbCl_2 . Das gesamte Blei wurde nun durch Einleiten von H_2S als Sulfid gefällt und die Aktinium-Lösung unter der Infrarot-Lampe eingedampft. Die relativ große Menge an Blei ließ den Schluß zu, daß schon etwa die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Aktiniums zerfallen war und nur noch mit einer Menge von 5,5 mg ^{227}Ac gerechnet werden könnte. Daß auch ^{211}Pb ebenfalls mit ausgefällt wurde, ließ sich an der hohen Aktivität des Sulfids erkennen. Sämtliche anfallenden Abfallösungen wurden gesammelt, eingedampft und für eine spätere Verarbeitung in einem Bleibehälter aufbewahrt.

Das vorgereinigte Aktinium wurde nun in 8 m HCl mit wenigen Tropfen HNO_3 gelöst, und eingeschlepptes Eisen über eine Dowex-1-Austauschersäule, wie für Curium beschrieben, abgetrennt. Nach Fällung des Hydroxids aus dem Eluat mit Ammoniak und Auflösen in 2 m HCl wurde zur Abtrennung der Aktinium-Tochterprodukte nach folgender Vorschrift verfahren (59)(60):

Die Aktinium-Lösung mit einem Volumen von 1 ml wurde auf eine mit 2 m HCl beladenen Austauschersäule (Aus-

tauscherharz: Dowex 50, 200 mesh; Säulendurchmesser: 5 mm; Füllhöhe 30 mm) getropft und mit 2 ml 2 m HCl durchgewaschen. Dabei wurden ^{211}Pb , ^{211}Bi und ^{223}Fr eluiert. Man löste nun das ^{223}Ra durch Elution mit 4ml 3 m HNO_3 von der Säule ab. Das tochterproduktfreie Aktinium konnte jetzt mit 8 ml 6 m HNO_3 eluiert werden, wobei das ^{227}Th auf der Säule verblieb.

Der Erfolg der Trennung konnte durch Untersuchung der β -Aktivität der einzelnen Fraktionen festgestellt werden.

9.5.6. Die Darstellung von Aktiniumoxalat

Aus der gereinigten Aktinium-Lösung wurde mit Ammoniak das Hydroxid gefällt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und der Rückstand in 0,5 m HCl aufgenommen. Das Aktiniumoxalat wurde nun in bekannter Weise mit Oxalsäure dargestellt (61), kurz unter der Infrarot-Lampe getrocknet und 10 μg davon in eine Röntgenkapillare aus Quarz mit einem Durchmesser von 0,2 mm abgefüllt. Die Bedingungen für die erfolgte Röntgenaufnahme sind in Tab. 17 aufgeführt.

Man erhielt eine stark geschwärzte Aufnahme mit schwachen, verwaschenen Linien. Eine sofort folgende Röntgenaufnahme unter wenig veränderten Bedingungen zeigte keine Linien mehr. Die Struktur des Oxalats war also durch die radioaktive Strahlung innerhalb kurzer

Zeit zerstört worden.

Tab. 17

Bedingungen für die Röntgenaufnahme von Aktiniumoxalat

Röntgengerät:	Seifert-Isodebyeflex I S
Strahlung:	Cu K α . Feinfokus
Spannung:	34 kV
Röhrenstrom:	22 mA
Belichtungszeit:	90 min
Kameradurchmesser:	57,5 mm
Blendendurchmesser:	0,5 mm
Filter:	keines
Folie auf Film:	Nickel, Stärke: 0,05 mm
Filmmaterial:	Kodirex

Die Auswertung des Filmes erfolgte mit Hilfe eines Spindel-Meßmikroskopes, die Intensitäten wurden visuell geschätzt. Da die Linien nicht scharf sondern verwaschen waren, ist die Auswertung mit einem größeren Fehler als üblich behaftet und wurde zu $\pm 0,1 \text{ \AA}$ geschätzt, bezogen auf die Gitterkonstanten. Die gemessenen Werte wurden empirisch nach einer Vergleichsaufnahme von Silicium-Pulver unter gleichen Bedingungen korrigiert (62).

Aus Abb. 23 ist zu ersehen, daß eine gute Übereinstimmung zu den bekannten Oxalatdekahydraten der Lanthaniden und Aktiniden, die alle gleiche Struktur besitzen, besteht. So wurde Aktiniumoxalat auch als Dek-

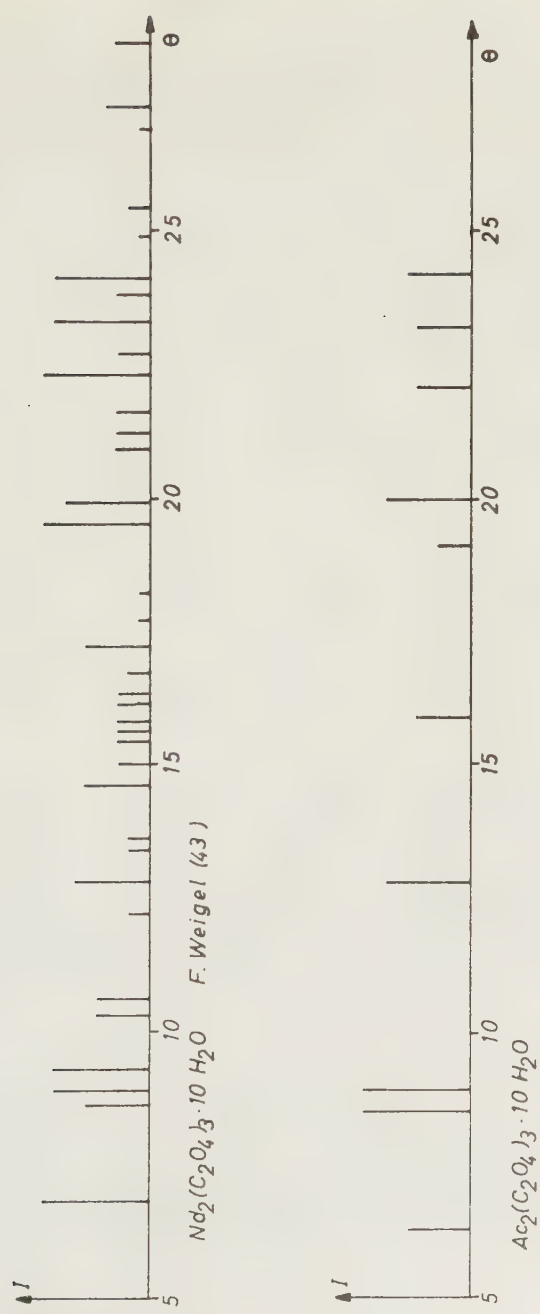


Abb. 23 Vergleich der Oxalate von Neodym und Actinium

hydrat mit monokliner Struktur indiziert und, wie die geringen Abweichungen der gemessenen und berechneten $\sin^2\theta$ -Werte in Tab. 18 ausweisen, auch bestätigt.

Tab. 18

Strukturdaten von Aktiniumoxalat

I	korrr	$\sin^2\theta_{\text{gem}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber}}$	$\Delta \cdot 10^4$	hkl
6	6,31	0,0120	0,0120	± 0	011
10	8,40	0,0213	0,0213	± 0	$\bar{1}02$
			0,0215	+2	111
			0,0216	+3	200
10	8,90	0,0239	0,0239	± 0	020
8	12,83	0,0493	0,0486	-7	300
5	15,88	0,0749	0,0749	± 0	$\bar{2}23$
3	19,11	0,1072	0,1081	+9	033
8	20,00	0,1170	0,1177	+7	$\bar{5}02$
5	22,12	0,1418	0,1416	-2	$\bar{1}55$
5	23,16	0,1547	0,1552	+5	051
6	24,18	0,1678	0,1677	-1	422

$$\sin^2\theta = 0,0054 \cdot h^2 + 0,0060 \cdot k^2 + 0,0060 \cdot l^2 + 0,0042 \cdot h \cdot l$$

$a_0 = 11,26 \text{ \AA}$	$V = 1113,92 \text{ \AA}^3$
$b_0 = 9,97 \text{ \AA}$	$\rho = 2,68 \text{ g/cm}^3$
$c_0 = 10,65 \text{ \AA}$	$N = 2$
$\beta = 111,3^\circ$	

9.5.7. Einstellung der Arbeiten an Aktinium

Ziel der Aktiniumoxalat-Darstellung war es eigentlich, neben der Strukturaufklärung auch eine Ausgangssubstanz für die geplante Dampfphasenhydrolyse und die damit verbundenen Vorversuche zu gewinnen. Wie schon erwähnt, war die Arbeitszeit mit Aktinium so berechnet, daß man die Grenzwerte der erlaubten Strahlungsdosis erreichen konnte.

Im Verlauf der Arbeiten an Aktinium zeigte sich jedoch auf Grund der hohen Dosiswerte aus der Strahlenschutzüberwachung, daß die Experimente ohne Gefährdung des Operators nicht mehr weitergeführt werden konnten, und die Gefahr bestand, die Grenzwerte der Strahlungsdosis wesentlich zu überschreiten. Aus diesem Grunde mußten alle weiteren Vorhaben an diesem Element eingestellt werden.

Durch die gewonnenen Erfahrungen an Aktinium erwies sich, daß ^{227}Ac nicht mit der nötigen Sicherheit in einer Glove-Box gehandhabt werden kann. Nur in einer heißen Zelle mit Master-Slave-Manipulatoren kann eine Gefährdung des daran arbeitenden Operators ausgeschlossen werden.

10. Zusammenfassung der thermodynamischen Daten

Zum besseren Vergleich der hier ermittelten thermodynamischen Daten sind diese Werte in Tab.19 zusammen-

gefaßt. Wie erwartet ist die Wärmetönung für die Dampfphasenhydrolyse von CmCl_3 geringer als für PuCl_3 und AmCl_3 . C.W. Koch und B.B. Cunningham (7) finden bei der Hydrolyse einiger Lanthanidentrichloride einen linearen Zusammenhang zwischen dem reziproken Ionenradius des Metalles und der Wärmetönung dieser Reaktion. Dieser empirische Zusammenhang konnte für die vorliegenden Aktinidenelemente nicht bestätigt werden, obwohl die Trichloride und Oxidchloride dieser Elemente gleiche Struktur besitzen.

Die in dieser Arbeit ermittelten Hydrolysengeraden sind in Abb. 24 zusammen dargestellt.

Tab. 19 Zusammenfassung der thermodynamischen Daten

	^{239}Pu	^{241}Am	^{243}Am	^{244}Cm
I kJ/Mol·K	-0,220	-0,218	-0,220	-0,205
ΔH_0 kJ/Mol	97,07	93,39	94,68	79,37
ΔG_{785}^0 kJ/Mol	-14,46	-16,86	-16,61	-20,17
ΔG_{298}^0 kJ/Mol	48,22	47,78	48,70	38,17
ΔH_{785} kJ/Mol	87,29	83,60	84,94	69,60
ΔH_{298} kJ/Mol	93,20	89,50	90,79	75,51
ΔS_{785} kJ/Mol·K	0,130	0,128	0,129	0,114
ΔS_{298} kJ/Mol·K	0,141	0,140	0,141	0,125
$\Delta H_F^0(\text{MCl}_3)$ kJ/Mol	-961,5	-977,8	-977,8	-947,3
$\Delta H_F^0(\text{MOCl})$ kJ/Mol	-925,1	-945,1	-943,8	-928,6

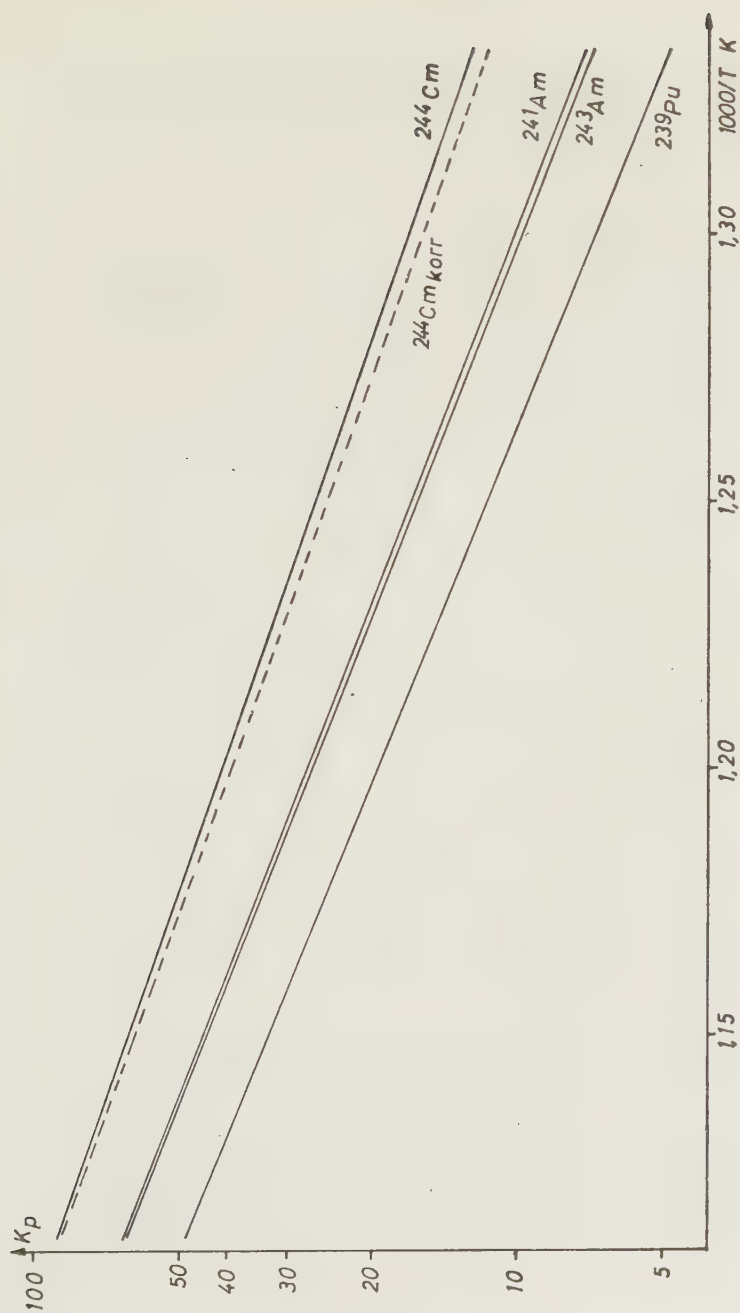


Abb. 24 Hydrolysengerade der vermessenen Actinidtrichloride

11. Modell zur theoretischen Berechnung der Temperaturerhöhung in radioaktiven Substanzen auf Grund ihrer Eigenerwärmung

11.1. Allgemeine Überlegungen

Radioaktive Präparate besitzen eine höhere Temperatur als ihre Umgebung, da die aus dem Kern emittierten Teilchen mit Nachbaratomen zusammenstoßen und dabei kinetische Energie in Form von Wärme frei wird. Dieser Effekt wird in der Praxis bei den sog. SNAP-Generatoren ausgenutzt. Die spezifische Eigenerwärmung einer strahlenden Substanz wird meist theoretisch nach Zahl der Zerfälle und Energie der dabei emittierten Teilchen berechnet. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Energie eines jeden Teilchens vollständig in Wärme umgewandelt wird. Dies trifft aber sicher nur für eine größere Substanzmenge eines α -Strahlers zu, wo die Reichweite der α -Teilchen wesentlich geringer ist als der Durchmesser der Substanzmenge. Für β -Strahler gelten ähnliche Überlegungen, doch können sie hier außer Betracht gelassen werden, da für die Dampfphasenhydrolyse bisher nur Elemente eingesetzt wurden, die unter α -Emission zerfallen.

In vorliegendem Fall ist mit sehr kleinen Substanzmengen gearbeitet worden. So mußte angenommen werden, daß ein merklicher Anteil von α -Teilchen das Präparat an der Oberfläche verlassen hat, ohne zur Temperaturerhöhung beizutragen. Es wurde deshalb zuerst deren Reich-

weite und daraus derjenige Anteil berechnet, der nach außen abgegeben wird. Hiermit können die angegebenen Zerfallswärmen korrigiert werden.

Für die Berechnung wurde angenommen, daß 1,5 mg des Aktinidentrichlorids in einem kugelförmigen Aggregat mit einem Radius von $r = 1$ mm verteilt ist. Dies entspricht der tatsächlich eingesetzten Menge und der beobachteten Größe des Präparates. Es gilt dann folgende Gleichung für die Reichweite R_x in der Substanz:

$$R_x = \frac{(\overline{M/B})_x \cdot \rho_L \cdot R_L}{(\overline{M/B})_L \cdot \rho_x} \quad \text{cm} \quad (63)$$

M = Molekulargewicht

B = Bremsvermögen

$\overline{M/B}$ = arithmetisches Mittel der M/B-Werte aller beteiligten Atome der kleinsten stöchiometrischen Einheit

$(\overline{M/B})_x = 30,97$; Wert für das Aktinidentrichlorid

$(\overline{M/B})_L = 18,70$; Wert für Luft

$\rho_x = 2,8 \text{ g/cm}^3$ Dichte der Substanz

$\rho_L = 0,001226 \text{ g/cm}^3$ Dichte von Luft (64)

$R_L = 4 \text{ cm}$ Reichweite eines α -Teilchens mit 5,5 MeV in Luft (64)

Aus obengenannter Gleichung ergibt sich für die Reichweite: $R_x = 0,0029 \text{ cm}$

Zur Berechnung des Anteils f der aus dem Präparat ausbrechenden α -Teilchen wurde folgende Gleichung verwendet:

$$f' = \frac{R_x}{r} \cdot \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{16} \cdot \left(\frac{R_x}{r} \right)^2 \right) \quad (65)$$

Mit den angegebenen Werten von R_x und r erhält man für

$$f' = 0,02$$

Daraus ergibt sich, daß zwei Prozent der anfallenden α -Teilchen nach außen entweichen und keinen Einfluß auf die Zerfallswärme besitzen. Dieser Anteil muß deshalb von den Literaturwerten abgezogen werden.

Zur späteren Berechnung der Temperaturerhöhung wurden folgende Literaturwerte der spezifischen Eigenerwärmung Q_0 verwendet (39)(40)(66)(67):

$$Q_0 (^{239}\text{Pu}) = 1,913 \cdot 10^{-3} \text{ W/g}$$

$$Q_0 (^{241}\text{Am}) = 0,1145 \text{ W/g}$$

$$Q_0 (^{243}\text{Am}) = 6,45 \cdot 10^{-3} \text{ W/g}$$

$$Q_0 (^{244}\text{Cm}) = 2,832 \text{ W/g}$$

11.2. Wärmestrahlungsmodell

Den geringsten Wärmeverlust erleidet ein radioaktiv strahlendes Präparat, wenn es sich im Vacuum befindet, da in diesem Fall ein Energieverlust nur durch Strahlung stattfinden kann. Deshalb wurde zur groben Abschätzung der größtmöglichen Temperaturerhöhung in der Substanz angenommen, daß sie sich bei den angegebenen Temperaturen im Vacuum befindet. Es gilt dann in Abwandlung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes die Gleichung:

$$Q = \sigma \cdot \epsilon \cdot F \cdot (T^4 - T_0^4) \quad \text{J/sec} \quad (68)$$

Q = abgestrahlte Energie pro Zeiteinheit

$$\sigma = 5,77 \cdot 10^{-12} \text{ J/cm}^2 \cdot \text{K}^4$$

$\epsilon = 0,1$; Emissionsverhältnis

$F = 0,1257 \text{ cm}^2$; Oberfläche der Substanzkugel

T = Temperatur des Präparates

T_0 = Umgebungstemperatur

$\Delta T = T - T_0$; Temperaturerhöhung im Präparat

Nach Umformen der Gleichung ergibt sich für die Temperaturerhöhung im Präparat:

$$\Delta T = \sqrt[4]{Q/\sigma \cdot \epsilon \cdot F - T_0^4} - T_0$$

Die abgestrahlte Energie Q wurde aus der spezifischen Zerfallswärme Q_0 für die jeweils eingesetzte Menge von 1 mg der vermessenen Elemente unter Abzug des in voranstehenden Abschnittes beschriebenen Verlustes von zwei Prozent berechnet und in die angegebene Dimension umgeformt:

$$Q (^{239}\text{Pu}) = 1,87 \cdot 10^{-6} \text{ J/sec}$$

$$Q (^{241}\text{Am}) = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ J/sec}$$

$$Q (^{243}\text{Am}) = 6,32 \cdot 10^{-6} \text{ J/sec}$$

$$Q (^{244}\text{Cm}) = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ J/Sec}$$

Die Temperaturerhöhung wurde dann nach der oben aufgestellten Gleichung für die Umgebungstemperaturen von 298 K (Raumtemperatur), 773 K (tiefe Temperatur bei der Dampfphasenhydrolyse) und 873 K (hohe Temperatur bei der Dampfphasenhydrolyse) ermittelt.

Tab. 20

Temperaturerhöhung bei verschiedenen Umgebungstemperaturen

	ΔT_{298}	ΔT_{773}	ΔT_{873}
^{239}Pu	0,24	0,014	0,010
^{241}Am	13,64	0,83	0,58
^{243}Am	0,81	0,048	0,033
^{244}Cm	164,67	19,97	14,06

Wie aus Tab. 20 zu ersehen ist, sind selbst für dieses ideale Modell die Temperaturerhöhungen von ^{239}Pu , ^{241}Am und ^{243}Am so gering, daß sie in der gegebenen Meßanordnung für die Dampfphasenhydrolyse keine Rolle spielen oder sich wenigstens innerhalb der Fehlergrenze bewegen. Der hier ersichtliche Unterschied zwischen Americium- 241 und 243 kann zwar noch erklären, daß zwei verschiedene Hydrolysengerade erhalten worden sind, doch erst ein realistischeres Modell wird zeigen, ob die beobachtete Differenz tatsächlich auf die unterschiedliche Eigenenerwärmung beider Isotope zurückzuführen ist oder auf verschiedenen Reinheits- oder Dispersionsgraden beruht.

11.3. Wärmeleitungsmodell

Da anzunehmen ist, daß die Temperaturdifferenz zwischen einer radioaktiven Substanz und der Umgebung wesentlich niedriger ist, als nach dem Wärmestrahlungsmodell be-

rechnet, soll nun versucht werden, ein realistischeres Modell nach dem Prinzip der Wärmeleitung zu entwerfen. Da in vorliegendem Fall die Verhältnisse sehr kompliziert waren, mußten einige Aspekte unberücksichtigt bleiben. Es wurde aber so verfahren, daß für jede Idealisierung nur eine höhere Temperaturdifferenz erhalten werden konnte und somit die Aussage erhalten blieb, daß die wirkliche Temperaturdifferenz etwas niedriger war.

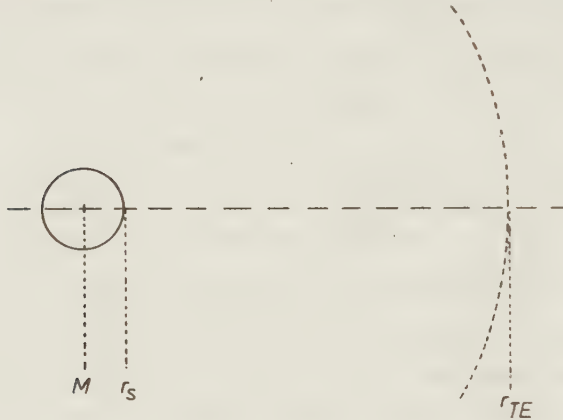
In der für die Dampfphasenhydrolyse verwendeten Apparatur liegt ca. 1 mg aktives Material in Form einer Halbkugel auf einer Platinschale und wird langsam von einem Gasgemisch aus Stickstoff, Chlorwasserstoff und Wasserdampf umströmt. In 1 cm Abstand befindet sich ein Thermoelement zur Messung der Reaktionstemperatur.

Um ein mit einfachen Mitteln berechenbares Modell zu entwickeln, wurde angenommen, daß die Substanz in Kugelform mit einem Radius $r_g = 1 \text{ mm}$ an gleicher Stelle freischwebt. Da die gut wärmeleitende Platinschale nicht berücksichtigt worden ist, wird die im Modell berechnete Temperaturerhöhung etwas höher liegen als die tatsächliche. Weiters wurde angenommen, daß das umgebende Medium ruhende Luft ist. Somit wird im Modell weniger Wärme abgeführt und zwar von einem Gasgemisch, das die Wärme schlechter leitet als das wirkliche Gasgemisch. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß auch diese Vereinfachung nur in Richtung eines höher berechneten Tem-

peraturunterschiedes wirkt.

Abb. 25

Wärmeleitungsmodell eines radioaktiven Präparates



M = Systemmittelpunkt

r_S = Präparatoberfläche

r_{TE} = Abstand des Thermoelementes

Es kann nun folgende Wärmeleitungsgleichung für die Abhängigkeit der Temperatur vom Radius angesetzt werden (69):

$$Q = -\lambda \cdot F \cdot \frac{dT}{dr}$$

Q = abgegebene Wärmemenge pro Zeiteinheit

F = Fläche, durch die der Wärmestrom hindurchtritt

dT/dr = Differenzial für die Abhängigkeit der Temperatur T mit dem Radius r

λ = Wärmeleitzahl

In vorliegendem Modell muß die abgegebene Wärme durch die Kugeloberfläche F mit dem Radius r hindurchtreten. Somit kann für F in angegebene Wärmeleitungsgleichung $4 \cdot \pi \cdot r^2$ gesetzt werden.

$$Q = -\lambda \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{dT}{dr}$$

oder
$$dT = -\frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \frac{dr}{r^2}$$

Nach Integration dieser Gleichung ergibt sich:

$$T = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \frac{1}{r} + C$$

Zur Bestimmung von C wird dem Radius r_{TE} die Temperatur T_{TE} zugeordnet. Somit gilt für C :

$$C = T_{TE} - \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \frac{1}{r_{TE}}$$

Die allgemeine Wärmeleitungsgleichung für die Abhängigkeit der Oberflächentemperatur T vom Radius r lautet dann:

$$T = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{TE}} \right) + T_{TE}$$

Für die Temperaturdifferenz $(T - T_{TE})$ zwischen Thermo-
element und Substanzoberfläche wird ΔT und für r der Radius r_s der Substanzkugel gesetzt:

$$\Delta T = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_{TE}} \right)$$

Die Wärmeleitzahl λ ist temperaturabhängig und wurde für die Umgebungstemperaturen 298 K, 773 K und 873 K nach folgender Gleichung berechnet (69):

$$\lambda = 2,401 \cdot 10^{-4} \cdot (1 + 0,003 \cdot t \text{ (}^{\circ}\text{C)})$$

$$\lambda_{298} = 4,546 \cdot 10^{-4} \text{ J/sec} \cdot \text{cm} \cdot \text{K}$$

$$\lambda_{773} = 6,003 \cdot 10^{-4} \text{ J/sec} \cdot \text{cm} \cdot \text{K}$$

$$\lambda_{873} = 6,723 \cdot 10^{-4} \text{ J/sec} \cdot \text{cm} \cdot \text{K}$$

Der Temperaturunterschied zwischen Umgebung und Präparatoberfläche wurde für die Umgebungstemperaturen 298 K, 773 K und 873 K berechnet und für die hier verwendeten Elemente in Tab. 21 dargestellt.

Tab. 21

Temperaturerhöhung bei verschiedenen Umgebungstemperaturen

	ΔT_{298}	ΔT_{773}	ΔT_{873}
^{239}Pu	0,003	0,002	0,002
^{241}Am	0,18	0,13	0,12
^{243}Am	0,010	0,008	0,007
^{244}Cm	4,38	3,32	2,96

Die nach dem Wärmeleitungsmodell errechneten Temperaturdifferenzen sind um ein vielfaches geringer als diejenigen, die aus dem Wärmestrahlungsmodell erhalten wurden. Da sie, wie schon oben ausgeführt, mit Sicherheit immer noch etwas höher liegen als in Wirklichkeit, kann folgendes ausgesagt werden:

a. Die Zerfallswärme von ^{239}Pu und ^{243}Am besitzt keinen

- Einfluß auf die Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse.
- b. Für ^{241}Am kann die Differenz zwischen gemessener und tatsächlicher Reaktionstemperatur vernachlässigt werden.
 - c. Die gemessene Differenz der Dampfphasenhydrolyse von $^{241}\text{AmCl}_3$ und $^{243}\text{AmCl}_3$ hat mit hoher Wahrscheinlichkeit andere Ursachen als ihre unterschiedlichen Zerfallswärmen.
 - d. Die radioaktive Selbsterwärmung verfälscht die erhaltenen Meßwerte für die Hydrolyse von $^{244}\text{CmCl}_3$ beträchtlich.

11.4. Korrektur der thermodynamischen Daten für die Dampfphasenhydrolyse von Curiumtrichlorid

Bei der Dampfphasenhydrolyse von Curiumtrichlorid besaß die Substanz, wie theoretisch berechnet wurde, eine meßbar höhere Temperatur, als mit dem Thermoelement bestimmt wurde. Um festzustellen, wie groß dieser Einfluß auf die thermodynamischen Ergebnisse war, mußte die Temperaturerhöhung mit in die Berechnungen eingegeben werden. Man ging dabei von den in Abschnitt 11.3. berechneten Werten aus. Die freie Reaktionsenthalpie für ^{244}Cm bei den Temperaturen 298 K, 773 K und 873 K wurde auf die Temperaturen 302,4 K, 776,3 K und 876,0 K für das korrigierte ^{244}Cm bezogen. Aus diesen neuen Gleichungen berechnete man dann die korrigierten thermodynamischen

Daten für die Dampfphasenhydrolyse von Curiumtrichlorid.

Tab. 22

Korrigierte thermodynamische Daten für $^{244}\text{CmCl}_3$

$\Delta H_o = 80,43 \text{ kJ/Mol}$	
$I = -205,6 \text{ J/Mol} \cdot \text{K}$	
$\Delta G_{785}^o = -19,69 \text{ kJ/Mol}$	$\Delta G_{298}^o = 38,70 \text{ kJ/Mol}$
$\Delta H_{785} = 70,69 \text{ kJ/Mol}$	$\Delta H_{298} = 76,59 \text{ kJ/Mol}$
$\Delta S_{785} = 0,114 \text{ kJ/Mol} \cdot \text{K}$	$\Delta S_{298} = 0,128 \text{ kJ/Mol} \cdot \text{K}$
$\Delta H_f^o_{298} (\text{CmOCl}) = -927,5 \text{ kJ/Mol}$	

Wie ein Vergleich der thermodynamischen Daten von ^{244}Cm und $^{244}\text{Cm}_{\text{korr}}$ (Tab.15 und Tab. 22) zeigt, weichen zwar diese merklich voneinander ab, doch betragen die Abweichungen nur 1,41 Prozent. Damit ist der Einfluß der Eigenerwärmung auf die Thermodynamik der vermessenen Reaktion doch geringer, als nach der Temperaturdifferenz von ca. 3 °C angenommen werden konnte.

In Abb. 24 sind beide Hydrolysegerade zusammen abgebildet.

12. Zusammenfassung und Ausblick

Mit einem ausgereiften Verfahren von B.B.Cunningham und C.W. Koch zur Messung des Hydrolysengleichgewichtes zwischen Trichlorid und Oxidchlorid von Lanthaniden wurde NdCl_3 als Eichsubstanz vermessen. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Literaturwerten überein, obwohl man mit der eingesetzten Menge von ca. 1 mg des Elementes bereits die Grenzen dieses Verfahrens erreichte.

Zur Voruntersuchung der geplanten Dampfphasenhydrolyse der Aktinidentrichloride entwickelte man eine Apparatur, die es erlaubte, geringste Substanzmengen unter den geforderten Bedingungen zu chlorieren bzw. zu hydrolysieren und anschließend sofort röntgenographisch zu untersuchen. Die sogenannte Kapillarmethode hat sich als brauchbar erwiesen und ist auch variabel genug, um für andere Gasreaktionen mit Festkörpern verwendet zu werden.

Für die Messung des Gleichgewichtes PuCl_3 - PuOCl mußte, um Plutonium in dreiwertigem Zustand zu erhalten, Wasserstoff statt üblicherweise Stickstoff als Trägergas verwendet werden. Die dabei erhaltene Hydrolysengerade deckte sich im Rahmen des Meßfehlers mit der auf andere Weise ermittelten Geraden von I. Sheft und N.R. Davidson.

Die folgende Untersuchung, die auf eine meßbare Differenz der Hydrolysengeraden von ^{241}Am und ^{243}Am auf Grund ihrer sehr unterschiedlichen Eigenerwärmung gerichtet

war, zeigte zwar das gesuchte Ergebnis, doch konnte später theoretisch bewiesen werden, daß die Ursache nicht auf die verschiedenen Zerfallswärmen beider Isotope zurückzuführen ist.

Besonders wertvoll war die Ermittlung der Hydrolysen-geraden von $^{244}\text{CmCl}_3$, da für dieses Element nur sehr wenige thermodynamische Daten vorhanden sind. Die Messungen erwiesen sich als sehr schwierig, da im Verlaufe eines jeden Versuches Nebenreaktionen auftraten, die vorläufig noch nicht geklärt werden konnten. Da das Meßverfahren deshalb zuweilen etwas variiert werden mußte, sind diese Messungen mit größerer Unsicherheit behaftet als die der anderen Elemente. Hier wäre es von besonderem Interesse, das System Trichlorid-Oxidchlorid genauer zu untersuchen.

Die als letzte geplante Untersuchung von ^{227}Ac in diesem System mußte abgebrochen werden, da durch die unerwartet hohe Strahlung eine Gefährdung des Operators nicht ausgeschlossen werden konnte, doch wurden bis zu diesem Zeitpunkt noch wertvolle Erfahrungen im Umgang mit Aktinium gewonnen. Zudem gelang es, die Struktur von Aktiniumoxalat als isoster mit allen anderen dreiwertigen Lanthaniden- und Aktinidenoxalaten zu beweisen.

Die Arbeiten an Aktinium könnten nur in einem Laboratorium fortgesetzt werden, in dem eine heiße Zelle für die Reinigung des Aktiniums von seinen stark strahlenden

Tochterprodukten zur Verfügung steht. Gereinigtes Aktinium kann dann für ca. eine Woche in einer normalen Glove-Box manipuliert werden. Zur Durchführung dieser Aufgabe ist jedoch ein erfahrenes Team von Wissenschaftlern und eine auf extreme Vorsicht eingerichtete Arbeitsweise notwendig. Die beschriebenen Schwierigkeiten verdeutlichen, warum seit der ersten großen Isolierung von Aktinium aus bestrahltem ^{226}Ra im Jahre 1950 (70)(71) bis heute nur sehr wenige Untersuchungen an ^{227}Ac veröffentlicht worden sind.

Der bei der Dampfphasenhydrolyse von $^{241}\text{AmCl}_3$ und $^{243}\text{AmCl}_3$ gesuchte empirische Zusammenhang zwischen Zerfallswärme und erhöhter Präparatetemperatur konnte nicht mit Sicherheit gefunden werden, da ein theoretisches Modell entwickelt wurde, mit dem bewiesen werden konnte, daß erst für so hohe Zerfallswärmen, wie sie etwa bei Curium-244 auftreten, relevante Effekte bei den hier eingesetzten sehr kleinen Substanzmengen erwartet werden können. Eine Korrektur der thermodynamischen Daten nach der berechneten Temperaturerhöhung mit Hilfe des Wärmeleitungsmodelles ergab jedoch, daß auch die hohe Eigen Erwärmung von ^{244}Cm das Ergebnis der Wärmetönung nur um 1,41 Prozent ändert. Die Einflüsse anderer Parameter sind bei $^{244}\text{CmCl}_3$ fast ebenso groß.

Die Möglichkeit, Temperaturerhöhungen radioaktiver Präparate zu berechnen, kann für andere Zwecke trotzdem recht wertvoll sein, zum Beispiel bei der Handhabung und

Aufbewahrung von hochaktiven Materialien, da dort größere Erwärmungen auftreten können und gefährliche Situationen hervorrufen, etwa die Sprengung einer Ampulle, die Zersetzung von Verbindungen oder die Selbstentzündung. Die Kenntnis der Temperaturverhältnisse in radioaktiven Substanzen ist generell von großem Interesse und sollte mit anderen Methoden für Verhältnisse, wie sie in Forschungslaboratorien auftreten, empirisch gemessen werden. Auf diese Weise könnte dann die Brauchbarkeit der hier ermittelten Gleichung geprüft werden.

Die Dampfphasenhydrolyse ist bisher nur mit einem kleinen Teil der Aktinidenelemente durchgeführt worden. Es gibt dafür verschiedene Gründe:

- a. Wie berichtet, besitzen ^{227}Ac bzw. seine Folgeprodukte eine zu starke Strahlung, als daß mit gegebenem apparativen Aufwand eine Messung möglich gewesen wäre.
- b. Die Aktinidenelemente Thorium, Protaktinium, Uran und Neptunium sind unter den Bedingungen der Dampfphasenhydrolyse nicht in dreiwertigem Zustand stabil.
- c. Die Transcuriumelemente Berkelium und Californium stehen nur wenigen Laboratorien im Milligrammaßstab zur Verfügung und werden gegenwärtig von der USEKDA nicht an Verbraucher außerhalb der USA abgegeben.
- d. Die auf Californium folgenden Elemente stehen, soweit sie überhaupt schon in wägbaren Mengen isoliert worden sind, nicht für solche Untersuchungen zur Verfügung.

Die Weiterführung der Dampfphasenhydrolyse mit den Transcuriumelementen wird also erst dann aufgenommen werden können, wenn diese Elemente entweder in Milligrammengen erhältlich sind oder eine Methode entwickelt worden ist, die es erlaubt, mit noch wesentlich kleineren Mengen zu experimentieren. Eine Möglichkeit hierzu wäre die Verwendung der für die Vorversuche beschriebenen Kapillarmethode, die allerdings keine dynamische, sondern nur eine statische Untersuchung der Reaktion gestattet. Aber durch Variation des Gasstromes bis zu den Gleichgewichtsbedingungen und gleichzeitige röntgenographische Untersuchung der Substanz könnte, ähnlich wie bei I. Sheft und N.R. Davidson (1) beschrieben, doch eine Bestimmung des Gleichgewichtes gelingen, wobei Substanzmengen von weniger als 50 μ g verwendet werden könnten.

13. Literaturverzeichnis

- (1) I. Sheft und N.R. Davidson:
Equilibrium in the Vapor Phase Hydrolysis of
Plutonium Trichloride
NNES IV-14B, Paper 6.25 S. 841 (1949)
- (2) A. Broido:
The Vapor Phase Hydrolysis of Lanthanum, Praseo-
dymium, Samarium and Americium
Diss. Berkeley 1950, Report UCRL-666 (1950)
- (3) A. Broido und B.B. Cunningham:
Heat and Free Energie of the Reaction
$$\text{AmCl}_3(\text{c}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{AmOCl}(\text{c}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$$

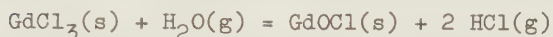
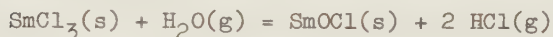
Report AECD-2918 (1950)
- (4) C.W. Koch, A. Broido und B.B. Cunningham:
The Vapor Phase Hydrolysis of the Rare Earth
Halides. I. Heat and Free Energie of the Reaction
$$\text{LaCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{LaOCl}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$$

J. Am. Chem. Soc. 74 2349 (1952)
- (5) C.W. Koch:
Thermodynamics of the Trichlorides and Oxichlorides
of some of the Lanthanide and Actinide Elements
Diss. Berkeley 1953, Report UCRL-2286

- (6) C.W.Koch und B.B.Cunningham:

The Vapor Phase Hydrolysis of the Rare Earth

Halides. II. Heat and Free Energie of the Reactions:

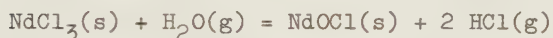
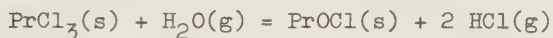


J.Am.Chem.Soc. 75 796 (1952)

- (7) C.W.Koch und B.B.Cunningham:

The Vapor Phase Hydrolysis of the Rare Earth

Halides. III. Heat and Free Energie of the Reactions:

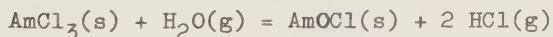


J.Am.Chem.Soc. 76 1471 (1953)

- (8) C.W.Koch und B.B.Cunningham:

The Vapor Phase Hydrolysis of the Actinide Halides.

I. Heat and Free Energie of the Reaction:



J.Am.Chem.Soc. 76 1470 (1953)

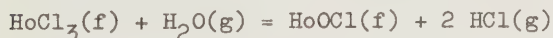
- (9) H.Haug:

Über die Dampfphasenhydrolyse von HoCl_3

Diplomarbeit München 1960

- (10) F.Weigel und H.Haug:

Wärmetönung und Freie Energie der Reaktion



Chem.Ber. 94 1548 (1961)

- (11) V.Wishnevsky:

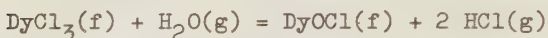
Über die Dampfphasenhydrolyse einiger

Lanthaniden-(III)-chloride

. Dissertation München 1968

- (12) F.Weigel und V.Wishnevsky:

Wärmetönung und Gibbs-Energie der Reaktion



Wärmetönung der polymorphen Umwandlung



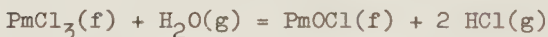
Chem.Ber. 102 5 (1969)

- (13) F.Weigel, V.Wishnevsky, V.Scherer und M.van Ghemen:

Die Chemie des Promethiums

VII. Die Dampfphasenhydrolyse des Promethium-(III)-

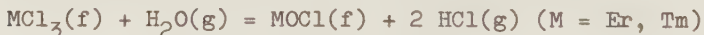
chlorids. Wärmetönung und Gibbs-Energie der Reaktion



Radiochim.Acta 11 38 (1969)

- (14) F.Weigel und V.Wishnevsky:

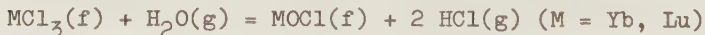
Wärmetönung und Gibbs-Energie der Reaktion



Chem.Ber. 103 193 (1970)

- (15) F.Weigel und V.Wishnevsky:

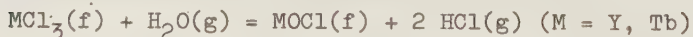
Wärmetönung und Gibbs-Energie, der Reaktion



Chem.Ber. 105 95 (1972)

- (16) F.Weigel und V.Wishnevsky:

Wärmetönung und Gibbs-Energie der Reaktion



Chem.Ber. 106 1976 (1973)

- (17) Heat Sources of Higher Power (10 to 1000 W)
Gmelin, Band 8, Teil A2 289 (1973)
- (18) Handbook of Chemistry and Physics
55th Edition 1974-1975, CRC-Press, Cleveland, Ohio
- (19) F.D.Rossini, D.D.Wagman, W.H.Evans, S.Levine and
I.Jaffe:
Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties
National Bureau of Standards, Circular 500 (1952)
- (20) J.J.Katz and I.Sheft:
Halides of the Actinide Elements
Adv.in Inorg.Chem. and Radiochem. 2 195 (1960)
- (21) F.L.Oetting:
The Chemical Thermodynamic Properties of
Plutonium Compounds
Chem.Rev. 67 261 (1967)
- (22) J.Fuger, J.C.Spirlet und W.Müller:
A New Determination of the Heat of Solution of
Americium Metal and the Heat of Formation of
Various Americium Ions and Compounds
Inorg.Nucl.Chem.Letters 8 709 (1972)
- (23) J.Wallman, J.Fuger und H.Haug:
The Heat of Solution of Curium Metal and the Heats
of Formation of $\text{Cm}^{3+}(\text{aq})$ and $\text{CmCl}_3(\text{c})$
J.Inorg.Nucl.Chem. 29 2097 (1967)
- (24) H.Haug:
Über Untersuchungen in den Systemen Uranoxid-
Europiumoxid und Plutoniumoxid-Europiumoxid
Dissertation München 1963

- (25) S.Fried und N.R.Davidson:
The Preparation of Solid Neptunium Compounds
J.Am.Chem.Soc. 70 3539 (1948)
- (26) B.M.Abraham, B.Brody, N.R.Davidson, F.Hagemann,
I.Karle, J.J.Katz und M.J.Wolf:
Preparation and Properties of Plutonium Chlorides
and Oxychlorides
NNES IV-14B, Paper 6.7 740 (1949)
- (27) W.Schuster: Privatmitteilung 1975
- (28) G.T.Seaborg, E.M.McMillan, J.W.Kennedy und A.C.Wahl:
Radioaktive Element 94 from Deuterons on Uranium
Phys.Rev.(2) 69 366 (1946)
- (29) T.L.Markin:
The alpha half-life of plutonium-239
J.Inorg.Nucl.Chem. 9 320 (1959)
- (30) Basic Safety Standards for Radiation Protection,
International Atomic Energy Agency,
Safety Series No. 9, Wien 1962
- (31) G.S.Rao, M.S.Subramanian und G.A.Welch:
Thermal decomposition of plutonium oxalates
J.Inorg.Nucl.Chem. 25 1293 (1963)
- (32) I.L.Jenkins, F.H.Moore und M.J.Waterman:
X-Ray Powder Crystallographic Data on Plutonium
and other Oxalates. I. The Oxalates of Plutonium-(III)
and Plutonium-(IV) and their Isomorphs
J.Inorg.Nucl.Chem. 27 77 (1965)

- (33) B.Erdmann und C.Keller:
Actinide (Lanthanide)-Noble Metal Alloy Phases,
Preparation and Properties
J.Solid State Chem. 7 40 (1973)
- (34) J.G.Reavis und J.A.Leary:
Partial Phase-Diagram of the PuCl_3 - PuOCl System
J.Inorg.Nucl.Chem. 28 1205 (1966)
- (35) E.F.Westrum, Jr. und H.P.Robinson:
The Heat of Formation of Plutoniumoxychloride
NNES IV-14B, Paper 6, 56 930 (1949)
- (36) G.T.Seaborg, R.A.James und L.O.Morgan:
The New Element Americium (Atomic Number 95)
NNES IV-14B, Paper 22.1 1525 (1949)
- (37) R.E.Stone und E.K.Hulet:
Radiochemical Determination of the Alpha Half-Life
of ^{241}Am
J.Inorg.Nucl.Chem. 30 2003 (1968)
- (38) L.C.Brown und R.C.Probst:
A New Determination of the Half-Life of ^{243}Am
J.Inorg.Nucl.Chem. 30 2591 (1968)
- (39) Decay Heat Production
Gmelin, Band 8, Teil A 2 330 (1973)
- (40) W.D.Burch, J.E.Bigelow und L.J.King:
Transuranium Processing Plant, Semiannual Report
of Production, Status and Plans for Period
ending June 30, 1969 , Report ORNL-4447 (1970)

(41) F.Weigel:

Die Isolierung von Americium-241 in Mengen von
100 mg aus großen Mengen von Verunreinigungen
Z.anorg.allg.Chem. 294 294 (1958)

(42) F.Weigel:

The Isolation of 100 mg Quantities of Americium-241
from large Amounts of Impurities
Report UCRL-3934 (1957)

(43) F.Weigel:

Präparative und röntgenographische Untersuchungen
an stark radioaktiven Stoffen
Habilitationsschrift, München 1958

(44) K.Street, Jr. und K.Seaborg:

Separation of Americium and Curium from the Rare
Earth Elements
J.Am.Chem.Soc. 72 2790 (1950)

(45) N.ter Meer:

Festkörperuntersuchungen an Americiumverbindungen
Dissertation München 1969

(46) F.Weigel und N.ter Meer:

Der thermische Abbau von Americium-(III)-oxalat,
-formiat und -carbonat
Z.Naturforsch. 26b 504 (1971)

(47) G.T.Seaborg, R.A.James und A.Ghiorso:

The New Element Curium (Atomic Number 96)
NNES IV-14B, Paper 22.1 1554 (1949)

- (48) W.Seelmann-Eggebert, G.Pfennig und H.Münzel:
Karlsruher Nuklidkarte
Kernforschungszentrum Karlsruhe, 4. Auflage 1974
- (49) W.C.Bentley:
Alpha Half-Life of ^{244}Cm
J.Inorg.Nucl.Chem. 30 2007 (1968)
- (50) D.C.Feay:
Some Chemical Properties of Curium
Diss. Berkeley 1954, Report UCRL-2547 (1954)
- (51) G.Conway, M.F.Moore und W.W.T.Crane:
The Emission Spectrum of Curium
J.Am.Chem.Soc. 73 1308 (1951)
- (52) S.A.Marei und B.B.Cunningham:
Magnetic Measurements of Curium Metal, CmF_3 and CmOCl
J.Inorg.Nucl.Chem. 34 1203 (1972)
- (53) J.R.Peterson:
The Crystal Structure and Lattice Parameters of
Curium-248 Oxychloride
J.Inorg.Nucl.Chem. 34 1603 (1972)
- (54) S.Fried:
Private Communication
1. Genfer Konferenz 1958, Bd. 7, S.355, Fußnote 70
- (55) V.Scherer und M.Fochler:
The Thermal Decomposition of Curium-(III)-Oxalate -
10-Hydrate
J.Inorg.Nucl.Chem. 30 1433 (1968)

(56) M.A.Debierne:

Sur une nouvelle matière radio-active

C.r. 129 593 (1899)

(57) DDC.Stewart, E.S.Macias, L.J.Basile und J.Milsted:

Daughter Growth in Freshly Separated ^{226}Ra , ^{227}Ac and ^{232}U

Report ANL-7205 (1966)

(58) Neufassung der ersten Strahlenschutzverordnung

15. Oktober 1965

(59) D.L.Timma und L.N.Russell:

Absorption Cross Section of ^{227}Ac

Report MLM-744 (1952)

(60) M.J.Cabell:

The Purification, Determination and Neutron Capture
Cross Section of Actinium-227

Can.J.Chem. 37 1094 (1959)

(61) M.L.Salutsky und H.W.Kirby:

Precipitation of Actinium Oxalate from
homogeneous Solution

Anal.Chem. 28 1780 (1956)

(62) K.Sagel:

Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse

Springer Verlag, Berlin 1958

(63) L.Herforth und H.Koch:

Praktikum der angewandten Radioaktivität

VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968

- (64) K.H.Lieser:

Einführung in die Kernchemie

Verlag Chemie, Weinheim 1969

- (65) C.J.Kershner:

Self-Absorption and Energy Spectrum Distortion of
Alpha Particle Emission from Microspherical Sources
Report MLM-1655 (1969)

- (66) D.C.Stewart, R.W.Anderson und J.Milsted:

Data Relating to the Production of Transcurium
Elements in High Neutron Fluxes
Report ANL-6932 (1964)

- (67) D.C.Stewart, R.W.Anderson und J.Milsted:

The Production of Curium by Neutron Irradiation
of ^{241}Am
Report ANL-6933 (1964)

- (68) K.C.Jordan:

Privatmitteilung an F.Weigel (1975)

- (69) E.Schmidt:

Thermodynamik

Springer Verlag 1960

- (70) F.Hagemann:

The Isolation of Actinium

J.Am.Chem.Soc. 72 74^{*} (1950)

- (71) S.Fried, F.Hagemann und W.H.Zachariasen:

The Preparation and Identification of Some Pure
Actinium Compounds

J.Am.Chem.Soc. 72 768 (1950)



Lebenslauf

Am 5. Oktober 1947 wurde ich als zweiter Sohn des Postrates Dipl.-Ing. Hans Hauske und seiner Ehefrau Margarete Hauske, geb. Rohdies, in Landshut geboren. Im Jahre 1952 übersiedelten wir nach München, wo ich von 1954 bis 1958 die Volksschule und von 1958 bis 1967 das Gymnasium besuchte, das ich mit Ablegung des Abiturs abschloß. Mein Vater verunglückte im Jahre 1956 bei einem Verkehrsunfall tödlich.

Nach Ableistung des Grundwehrdienstes von 18 Monaten begann ich im Sommersemester 1969 mit dem Studium der Chemie an der Universität München, wo ich im Sommersemester 1971 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Wintersemester 1973/74 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegte. Am 11. März 1975 bekam ich das Diplom ausgehändigt und beschäftigte mich von Januar 1975 bis Dezember 1976 mit den Untersuchungen zu vorliegender Dissertation.

Seit Mai 1976 bin ich mit Ursula Hauske, geb. Löbens, verheiratet.

